

Title	高エネルギー水素イオンで損傷を与えたタングステン中の水素同位体挙動に関する研究
Author(s)	福本, 正勝
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/23469">https://hdl.handle.net/11094/23469</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

高エネルギー水素イオンで損傷を与えた  
タングステン中の水素同位体挙動に関する研究

2009年1月

福本 正勝

高エネルギー水素イオンで損傷を与えた  
タングステン中の水素同位体挙動に関する研究

2009年 1月

福本 正勝

第1章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	プラズマ対向壁が抱える問題	2
1.3	タングステン対向材料が抱える問題	4
1.4	研究目的と論文構成	7
	参考文献	8
第2章	照射損傷とその回復過程	13
2.1	はじめに	13
2.2	入射粒子による材料原子のはじき出し過程	13
2.3	材料中に形成される照射損傷の種類	14
2.4	タングステンにおける照射損傷の回復	16
2.4.1	ステージ III の回復過程	18
2.4.2	ステージ IV の回復過程	21
2.5	まとめ	23
	参考文献	24
第3章	材料中での水素同位体の振る舞い	27
3.1	はじめに	27
3.2	水素同位体の拡散と捕獲・脱離のモデル	27
3.3	材料中における水素同位体の拡散	27
3.4	材料中での水素同位体原子の捕獲および脱離	28
3.5	材料表面での水素同位体粒子の振る舞い	30
3.6	シミュレーションに必要な変数	31
3.6.1	拡散係数	31
3.6.2	再結合定数	32
3.6.3	解離定数	32
3.7	まとめ	33
	参考文献	33
第4章	実験装置およびタングステン試料	35
4.1	はじめに	35
4.2	MEV 級イオン源試験装置	35
4.2.1	装置構成	35

4.2.2	粒子束の評価方法	36
4.3	タングステンの照射損傷量の評価方法	38
4.4	定常高粒子束イオンビーム装置	39
4.4.1	イオン源	41
4.4.2	三枚球面電極	42
4.4.3	ビーム輸送部	42
4.4.4	照射チャンバー	43
4.4.5	質量分析器	44
4.4.6	信号検出器	45
4.4.7	試料導入チャンバー	46
4.4.8	試料ホルダー	47
4.5	軽水素・炭素イオンビームの成分評価	47
4.6	重水素イオンビームの成分評価	51
4.6.1	中性化断面積の測定	51
4.6.2	重水素・炭素混合イオンビームの成分測定	61
4.6.3	イオンビームの粒子束評価方法	63
4.7	タングステン試料	66
4.8	まとめ	66
	参考文献	67
第5章 表面分析		69
5.1	はじめに	69
5.2	二次イオン質量分析法	69
5.3	核反応法	71
5.4	NRA を用いた SIMS 測定信号の絶対校正	72
5.5	昇温脱離測定法	73
5.6	走査電子顕微鏡	75
5.7	収束イオンビーム装置	76
5.8	X線光電子分光法	77
5.9	触針式表面形状測定法	79
5.9.1	XPS のアルゴンイオンによりスパッタされた深さの測定方法	79
5.9.2	SIMS によりスパッタされた深さの測定方法	80
5.10	まとめ	80
	参考文献	81

第 6 章	重水素蓄積への影響	83
6.1	はじめに	83
6.2	実験方法と実験条件	83
6.3	SIMS による重水素深さ分布の測定	83
6.4	重水素蓄積の照射量依存性	85
6.5	重水素放出スペクトルの変化	88
6.6	重水素蓄積への熱処理の影響	91
6.6.1	673 K による熱処理の影響	91
6.6.2	1173 K による熱処理の影響	93
6.7	まとめ	95
	参考文献	96
第 7 章	表面形状へおよぼす影響	99
7.1	はじめに	99
7.2	ブリスタの形成機構	99
7.3	実験方法と実験条件	101
7.4	照射損傷量依存性	102
7.5	照射損傷深さ依存性	103
7.6	炭素の結合状態におよぼす影響	104
7.7	ブリスタ直径と亀裂深さの関係	106
7.8	まとめ	111
	参考文献	111
第 8 章	考察	115
8.1	はじめに	115
8.2	TDS スペクトルからの捕獲エネルギーの推定	115
8.3	重水素のエネルギーダイアグラムを用いた捕獲サイトの特定	116
8.4	1173K アニール試料の重水素放出スペクトル	118
8.5	重水素の捕獲過程	119
8.6	ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積の評価	123
8.7	まとめ	125
	参考文献	126
第 9 章	結論	129
	謝辞	133

---

研究業績	135
論文発表実績	135
学会発表実績	136
国際会議発表	136
国内学会発表(本人登壇分のみ)	136
表彰受賞	138

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

現在我々は、大量のエネルギーを消費することで、豊かな生活を送っているが、これが原因で、我々は人類の生存を脅かすような環境問題に直面している。現在までの主なエネルギー源は石油や石炭などの化石燃料であり、これらを大量に燃焼させることで安価なエネルギーを得てきた。化石燃料の消費にともない大気中には多くの二酸化炭素が放出され続けており、これによると考えられる大気温度の上昇が観測され、海面の上昇などが懸念されている。また、化石燃料の消費では、二酸化炭素だけではなく酸性雨の原因物質であると考えられている窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) や硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) など放出される。これにより土壌の性質が変化し、森林や植物の減少、および昆虫などの生態系への影響も懸念されている。2001年11月に発表された気候変動に関する政府間パネル (IPCC) の第一作業部会による第三次評価報告書では、

- 地球の平均地上気温は、1861年以降上昇しており、20世紀中の気温の上昇量は  $0.6 \pm 0.2$  °Cであったこと
- 20世紀に地球の平均海面水位は0.1-0.2 m 上昇したこと
- 温室効果ガスの一つである、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、および一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) の大気中の濃度は、1750年以降でそれぞれ、31%、151%、および17%増加したこと
- 過去20年間の人為起源による  $\text{CO}_2$  の大気への排出のうち、約4分の3は化石燃料の燃焼によるものであること
- 温室効果ガスの排出量増加にともなって、地球の平均地上気温は1990年から2100年までの間に1.4-5.8 °C上昇すると予測されていること

などが明記されている[1]。したがって、地球環境保全のためには温室効果ガスの排出を抑えることが必要不可欠である。

そこで、温室効果ガス、特に発電時の二酸化炭素の排出がほとんどない太陽光発電や風力発電、および原子力発電などの研究が進められている。太陽光発電や風力発電はすでにさまざまな地域で導入されており、地球環境の点では優れた発電方法といえる。しかし、これらの発電方法は自然現象に大きく依存するため、化石燃料に変わる基幹エネルギーとしての見込みは小さいと考えられている。原子力発電については定常的な発電が可能であるため、日本国での原子力による発電量は総発電電力量の約30%を占めており、世界での原子力による発電量においては総発電電力量の20-80%を占めている[2]。原子力発電は、発電時の二酸化炭素の排出がないため地球温暖化に関しては影響の小さい発電方法であるといえる。しかしながら、核分裂反応の暴走や放射線漏れ、核分裂反応により生じた高レ

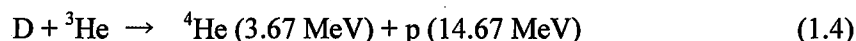
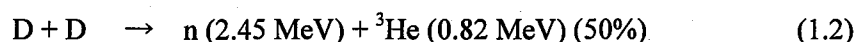
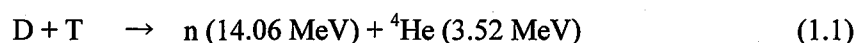


ベル放射性廃棄物の取り扱いなど、原子力発電はさまざまな危険性をともなう発電方法である。したがって、安全で地球環境への影響が小さく、かつ安定に供給できるエネルギー源の開発が必要不可欠である。

このような状況の中で、火力発電や原子力発電に変わる新しい基幹エネルギーとして可能性を秘めているのが、核融合発電である。核融合とは、水素など軽い物質の原子核同士を融合させ、異なる原子核を作り出す反応のことである。核融合発電は火力発電のように化石燃料を燃焼させてエネルギーを発生させる方法ではないため、発電時における温室効果ガスの排出が少ないという特徴を持つ。もう一つの特徴は、原子力発電で発生するような高レベルの放射性廃棄物がないことである。次節で述べるように、現在利用を考えている核融合反応では中性子が発生するため、放射性廃棄物を完全になくすことは不可能である。しかし、放射化しにくい材料を選択することにより、放射性廃棄物は低レベルのものに限られ、長期にわたって埋設処理する必要がなくなる。また、核融合反応は核分裂反応とは異なり連鎖反応をともしないため、核融合炉が破損した場合などは直ちに核融合反応が停止する。このように、核融合発電は従来発電方法に比べて比較的環境への悪影響が小さく、また本質的な安全性も備えている。

## 1.2 プラズマ対向壁が抱える問題

現在利用が検討されている主な核融合反応を以下に示す。



ここで、括弧内の値は反応によって生じた粒子に付与されるエネルギーである。

D-T反応はD-D反応およびD-<sup>3</sup>He反応と比べて低い温度においても高い反応率が得られるため、核融合反応を起こしやすく、反応によって得られるエネルギーも大きい。重水素は自然界に~0.1%存在しているため、重水素を海水中から取り出すことを考えると、重水素燃料はほぼ無尽蔵であるといえる。三重水素は半減期が12.3年の放射性同位体であり、自然界には安定に存在しないため、何らかの方法で生成する必要がある。D-T反応では式(1.1)に示したように中性子が発生するため、この中性子とリチウムから以下の式で示す反応を用いてトリチウムを生成する予定である。



リチウムに関しては海水中に約0.17 ppm含まれているため、これを効率よく回収すれば資源的には問題ないと考えられている[3]。

D-D 反応は、式 (1.2) と式 (1.3) の反応がほぼ半分の確率で起こる。D-D 反応を用いる核融合発電は、海水中に無尽蔵に存在する重水素を用いるため燃料が枯渇することはないが、反応の断面積が低いため、現在の技術レベルで D-D 核融合炉を実現するのは難しいと考えられている。

D-<sup>3</sup>He 反応では荷電粒子のみが発生するため、エネルギー変換効率の高い直接発電ができる可能性がある。しかし D-D 反応も同時に起こり、この反応により中性子が発生するため、プラズマ対向材料や構造材料の放射化は避けられない。また、<sup>3</sup>He は自然界にほとんど存在しないため、月の表面などから採取する必要がある。

これらの核融合反応の中で、上述の特徴から式 (1.1) で示した D-T 核融合反応が最も実現しやすいと考えられている。そのため、D-T 核融合炉実現に向けた技術開発が世界中で行われている。

核融合反応を起こすためには、高温・高密度のプラズマを一定時間持続させる必要がある。プラズマの閉じ込め方法は大きく分けて、磁場閉じ込め方式と慣性閉じ込め方式の二種類の方法がある。現在のところ、磁場閉じ込め方式の一つであるトカマク型の閉じ込め方式が最も核融合発電の実現に近いと考えられている。そのため、日本・欧州連合(EU)・ロシア・米国・韓国・中国・インドの七極が共同で建設を進めている、国際熱核融合実験炉 (International Thermonuclear Experimental Reactor: ITER) では、トカマク型の閉じ込め方式が採用されている[4]。

高温・高密度の核融合プラズマを閉じ込めるためには、イオン温度やイオン密度などのプラズマパラメータを改善するだけでなく、プラズマ対向壁に使用する材料の選定が重要である。プラズマ対向壁には核融合プラズマからイオンや荷電交換中性粒子、高速中性粒子などが入射し、これにより粒子負荷や熱負荷が加わる。例えば、ITER の第一壁には $\sim 300$  eV ( $3kT_e + 2kT_i$ ) のイオンや $\sim 600$  eV の荷電交換中性粒子が  $10^{19} - 10^{20}$  atoms/m<sup>2</sup>s の粒子束で入射し、ダイバータ領域では 10 eV 以下のイオンや荷電交換中性粒子がそれぞれ  $10^{21} - 10^{23}$  ions/m<sup>2</sup>s および  $10^{22} - 10^{24}$  atoms/m<sup>2</sup>s の粒子束で入射するというシミュレーション結果が報告されている[5]。これらの粒子がプラズマ対向壁へ入射すると、プラズマ対向材料はスパッタリングなどにより損耗され、材料原子がプラズマへ混入し不純物となる。材料原子は燃料粒子(D, T)に比べて多くの電子を持っているため、高 Z 材料であるほど炉心プラズマへ混入したとしても完全電離することは難しい。プラズマ中に完全電離していない不純物が存在すると、放射冷却により炉心プラズマの電子温度の低下と、これにともなうイオン温度の低下により、炉心プラズマの維持が困難となる可能性がある。また、プラズマ中の粒子密度の上限が決まっているため、多数の電子を持っている不純物が混入すると、燃料粒子の希釈につながる。

プラズマ対向壁に燃料粒子が注入されるという問題もある。燃料粒子の一つであるトリ

トリチウムは放射性同位元素であるため、安全の観点から壁へ蓄積される量はできる限り少ないほうが良い。例えば、ITER では真空容器内でのトリチウムの最大蓄積量が 700 g と定められている[6]。トリチウムはブランケットで生成しなければならず、貴重な燃料粒子であるため、壁への注入による燃料粒子の損失もできる限り少ないほうが良い。また、Edge Localized Modes (ELMs) などにより大きな熱負荷が壁へ加わると、燃料粒子が壁から放出され、再びプラズマ中へ放出される可能性がある。先に述べたように、粒子密度の上限が決まっているため、壁からの燃料粒子の供給が行われると、制御した燃料粒子の供給が不可能となる可能性がある。

このようなことから壁材料に求められる条件には、低損耗であること、高融点であること、トリチウムの蓄積量が小さいこと、中性子による誘導放射が小さいこと、などが挙げられる。しかしながら、これらの条件をすべて満足するような材料はまだ開発されていない[7]。そのため、例えば ITER では壁への粒子負荷や熱負荷を考慮し、材料の長所を活かす形で複数の材料を異なる場所で使用することが計画されている[6-8]。図 1.1 に ITER の断面図を示す[9]。第一壁には、プラズマ立ち上げ時に問題となる酸素を取り除くためにベリリウムを使用する予定である。ダイバータ領域において、最も熱負荷のかかるストライクポイント周辺では炭素繊維複合材料 (Carbon Fiber Composite: CFC) を使用し、ドームやパップルではタングステンを使用する予定である。しかしながら、ベリリウムは融点が  $\sim 1600$  K であるため、壁の温度が比較的低い ITER では使用可能であるが、ITER 以降の核融合炉、例えば商用炉などでは壁の温度が高いため使用できないと考えられている[10,11]。炭素系材料については、低 Z 材料であること、溶けない、割れないなどといった理由から、現在の実機でも積極的に使用されている。しかし、炭素系材料は物理スパッタリングに加えて、600-1000 K で顕著に現れる化学スパッタリング[7,12,13]や、 $\sim 1200$  K 以上で顕著になる照射促進昇華[7,12,13]といったさまざまな損耗過程があるため、燃料粒子に対して損耗速度が非常に速いという問題点がある。近年の研究では、炭素系材料への入射粒子束が高くなるにつれて、損耗速度が減少するという結果も得られているが[8,14]、まだこの原因が理解されていない。炭素系材料には、損耗された炭素系材料が別の場所へ堆積する際、多量のトリチウムとともに堆積するという問題点もある。近年の実機を用いた研究から、タイルとタイルの間 (タイルギャップ) やルーバーなど、プラズマに直接面しない部分でのトリチウムを含む炭素系材料の堆積が問題視されている[15-20]。

### 1.3 タングステン対向材料が抱える問題

融点が  $\sim 3700$  K と高いこと、燃料粒子によるスパッタリング率が低いという理由から、タングステンは ITER 以降の核融合炉壁アーマー材の有力な候補材料である。また、ITER 放電実験の後半では、プラズマ対向壁すべてをタングステンのアーマー材で覆うことも計

画されている。そのため、プラズマシミュレータやイオンビーム照射装置、および実機を用いて、水素同位体イオン（プラズマ）とタングステンとの相互作用の研究が精力的に行われてきた。

タングステン中の重水素蓄積や放出に関しては、核反応法 (Nuclear Reaction Analysis: NRA) や昇温脱離測定法 (Thermal Desorption Spectroscopy: TDS) を用いて、重水素の照射量依存性や試料温度依存性が調べられてきた[21-24]。その結果、300 K と低い試料温度においても、注入した重水素イオンは飛程を超えて蓄積しており、試料裏面まで重水素が拡散していることが示された[21]。また、注入した重水素はタングステンの原子空孔やボイドなどに蓄積している可能性が指摘され[22-24]、タングステン中の重水素蓄積量は重水素照射量の2分の1乗にほぼ比例することも示された[22,23]。これらのことから、打ち込ま

れた水素同位体はタングステンの表面にのみ蓄積するのではなく、タングステンの奥深くまで水素同位体が拡散し、蓄積すると考えられている (バルクリテンション)。

タングステンの表面形状変化、特にプリスタ形成への影響についても調べられてきた[25-41]。その結果、低エネルギー・高粒子束のイオン照射により、タングステンの表面にはプリスタと呼ばれるドーム状のふくらみが形成されることが示された[25-35]。また、タングステンに水素・炭素混合イオンビームを照射することにより、炭素不純物の同時入射がタングステン表面のプリスタリングにおよぼす影響についても調べられた[36-41]。その結果、混合イオンビーム中の炭素の割合が~0.8 %である場合には、タングステン表面のプリスタ形成が促進されることが明らかとなった[36-39]。ビーム中の炭素イオンが打ち込まれることにより、タングステンの表面付近にはタングステンカーバイドの層が形成されることも、表面の元素分析と状態分析から明らかとなった[40,41]。プリスタの形成機構について、詳しくは第 7.2 節で詳しく述べるが、照射された水素同位体がタングステンの結晶粒界に蓄積することにより結晶粒界では亀裂が発生し、タングステン表面でプリスタが形成されると考えられている。また、炭素イオンを同時に入射した場合には、表面に形成さ

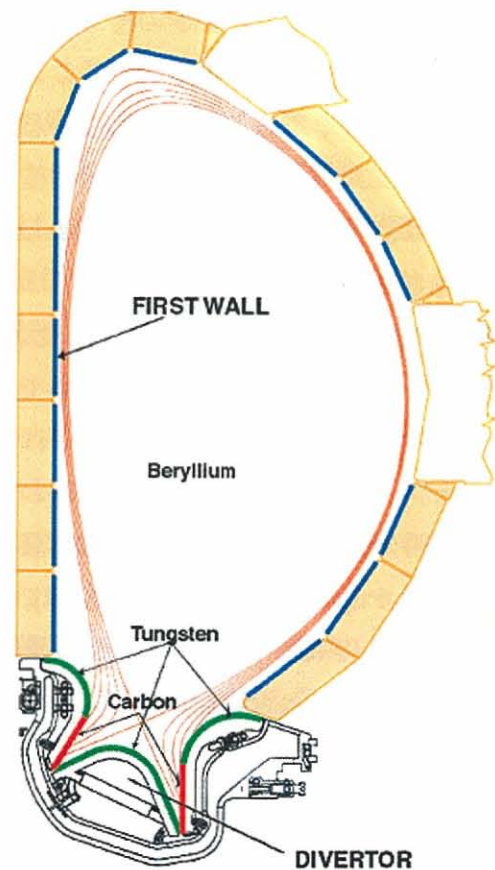


図 1.1 ITER の断面図と使用予定材料[9]

れるタングステンカーバイドの層が、入射した水素同位体の表面への拡散を抑制し、かつ表面での再結合の割合を減少させることにより、表面からの水素同位体の脱離を抑制する働きを持つためであると考えられている。

このように、タングステンが水素同位体イオンに曝されたときのタングステンへの影響については、理解されつつある。しかしながら、これらの結果は次に述べる照射損傷の影響が考慮されていない。

DT核融合炉では、式(1.1)に示したように核反応により14 MeVの中性子が発生する。この中性子は磁場で閉じ込めることができないため、ほとんどそのエネルギーを失わずにプラズマ対向壁へと入射する。中性子は電荷を持っていないため、プラズマ対向壁へと入射するとプラズマ対向材料の奥深くにわたって照射損傷が形成される。ITERにおいては、実験終了時のプラズマ対向材料の損傷量は、第一壁では~1 dpaと予想されており、ダイバータでは~0.6 dpaと予想されている[42]。また、DEMO炉では30 dpaを超えるとも予測されている[10]。タングステンではこの照射損傷によるトリチウムの蓄積増加が懸念されている[43]。すなわち、タングステン内部に照射損傷が形成されると、この照射損傷がトリチウムに対して新たな捕獲サイトとなるため、タングステン中のトリウム蓄積の増加が予想される。DEMO炉に関しては、プラズマ対向壁の温度が623-973 Kと高いため[10,11]、中性子による照射損傷が形成されたとしても、照射損傷によるトリチウムの蓄積増加は小さいと考えられている。これは、捕獲サイトにトリチウムが捕獲されたとしても、温度が高いために捕獲サイトから脱離しやすいからである。ITERのダイバータ領域に関しては、壁材料の温度は473-1273 Kと予想されているため[10]、DEMO炉と同様に照射損傷によるトリチウムの蓄積増加は小さいと考えられる。しかし、ITER第一壁の温度は473-573 Kと低温であるため[10]、照射損傷によるトリチウムの蓄積増加が大きいと考えられている。したがって、ITER第一壁の温度領域で、照射損傷によるトリチウム蓄積増加の見積もりが必要である。しかしながら、トリチウムの蓄積増加を評価するために必要となる、ITER第一壁温度環境下におけるトリチウム捕獲サイトの生成率や捕獲エネルギーが明らかになっていない。また、タングステンでは先に述べたように、表面にブリスタが形成されることがわかっており、これがはく離やダスト形成につながる。これらは大きな損耗や熱負荷による溶融につながるため、照射損傷による影響を考慮に入れた評価が重要である。

イオン照射損傷による水素同位体蓄積への影響については、近年になり研究結果が報告され始めた。Arkhipovらは10 keVの水素イオンで照射損傷を形成後重水素プラズマに曝し、重水素蓄積量の変化についてTDSを用いて調べた。その結果、重水素の蓄積量は照射損傷の無いタングステンと比較して~27倍に増加したと報告している[44]。Oliverらは800 MeVのプロトンを~440 Kで照射後、TDSを用いて照射試料から放出される軽水素の放出特性を調べ、この放出特性をシミュレーションした。その結果、1.4 eVの捕獲サイトが~7%形成

されており、 $\sim 0.3$  dpa 以下の損傷量で捕獲サイトが飽和することを報告している[45]。また、Oliver らは 800 MeV のプロトンを $\sim 440$  K で照射後、この試料を $\sim 1273$  K で $\sim 6$  h 熱処理することで、1.4 eV の捕獲エネルギーを持つほとんどの照射損傷は回復することも述べている[46]。Wampler らは 12 MeV のシリコンイオンを照射して 0.01-1 dpa の照射損傷を形成したタングステン試料を 473 K で重水素プラズマに曝し、NRA を用いて重水素の蓄積量を評価した。その結果、重水素密度 (捕獲密度) は照射損傷量によって線形的に増加し、 $\sim 1$  dpa での捕獲サイトの密度はタングステンの原子数に対して $\sim 0.5$  %であることを報告している[47]。

#### 1.4 研究目的と論文構成

上述のように、照射損傷によるタングステンへの重水素の蓄積量や捕獲サイトの密度を評価したデータが報告されつつある。しかし、これらの研究は、高エネルギーイオン照射を用いて、照射損傷が水素同位体挙動へおよぼす影響を調べている。実際の DT 核融合炉では、14 MeV 中性子により照射損傷が形成されるため、照射損傷の形成には 14 MeV の中性子を照射することが望ましい。しかし、高照射量の 14 MeV 中性子が得られる施設がないこと、および照射後の試料が放射能を有するという理由から、14 MeV 中性子照射による照射損傷の形成実験は非常に困難である。したがって、さまざまに粒子種やエネルギーを変化させたイオンビームを用いて照射損傷を形成し、これらの実験結果を総合的に評価することで、中性子による照射損傷の影響評価を行う必要がある。

さらに、高エネルギーイオンによる照射損傷の影響を調べた研究においても、重水素の蓄積量や放出特性測定、捕獲密度の評価、熱処理が蓄積量や放出特性におよぼす影響、捕獲エネルギーや捕獲サイトの特定など、これらを系統立てて調べられた研究は非常に少ない。また、トリチウム蓄積の影響に関する実験データが少ないこともあり、シミュレーションなどを用いた ITER や DEMO 炉などへの外挿による蓄積量評価についても非常に少ない。

そこで、本研究ではこのような研究背景を踏まえ、照射損傷を受けたタングステン中における水素同位体の挙動を明らかにすることを目的とする。特に、ITER 温度環境下における捕獲サイトの生成率と捕獲エネルギーを明らかにする。そして、これらの実験結果から、ITER 第一壁タングステンへ蓄積するトリチウムの蓄積量を評価する。また、照射損傷が形成されたタングステンが水素同位体イオンに曝されたときの、プリスタ形成への影響も評価する。本研究では、数百 keV の水素負イオンビームを用いて照射損傷を形成し、その後低エネルギーの水素同位体イオンを照射し、高エネルギーイオンによる照射損傷が水素同位体挙動におよぼす影響を調べた。

本論文は本章を含め、全 9 章構成である。

第2章では、エネルギーを持った粒子が材料へ入射することにより、材料内部ではどのような種類の照射損傷が形成されるかについて述べる。その後、タングステンに形成された照射損傷について、常温以上でどのような種類の損傷がどのような温度領域で回復するのかについて述べる。

第3章では、材料中の水素同位体の拡散や材料中に存在する捕獲サイトへの捕獲および脱離、および表面での解離や再結合について解説を行う。また、タングステン中の重水素挙動をシミュレーションするために必要な拡散係数などの変数について、これまでの報告例を紹介し、本研究で用いた変数を示す。

第4章では、実験装置の構成について説明する。まず、タングステンに照射損傷を形成するために用いた MeV 級イオン源試験装置の構成、イオンビームの粒子束の評価方法、そして実際に形成される照射損傷の評価方法について述べる。その後、水素・炭素混合イオンビームや重水素イオンビームを照射するために使用した定常高粒子束イオンビーム装置の構成、ビーム中に含まれるイオン成分や粒子成分の評価方法、および粒子束の評価方法について述べる。また、重水素イオンの中性化断面積を測定した結果についても述べる。

第5章では、本研究で使用した表面分析の原理を説明し、実験時の測定条件について述べる。

第6章では、照射損傷を形成したタングステンにおける重水素の蓄積量や捕獲サイト密度、放出特性を実験的に評価した結果を述べる。その後、熱処理が重水素の蓄積量や放出特性におよぼす影響についても実験的に評価した結果を述べる。

第7章では、タングステンが水素同位体イオンに曝されたときの照射損傷による表面形状の変化、特にブリスタ形成の変化を実験的に調べた結果を述べる。また、実験結果から、照射損傷がブリスタ形成におよぼす影響を考察する。

第8章では、TMAP7 を用いて照射損傷を形成したタングステンからの重水素放出特性のシミュレーションを行い、これにより捕獲エネルギーを評価した結果を述べる。そして、捕獲サイトからの軽水素脱離の時間変化から、重水素の捕獲過程を議論する。最後に、実験結果およびシミュレーション結果を用いて、ITER の運転時に第一壁タングステンに蓄積するトリチウムの量を評価した結果も述べる。

第9章では、本研究の成果をまとめ、今後の課題について議論する。

## 参考文献

- [1] IPCC [気候変動に関する政府間パネル], “IPCC 地球温暖化第三次レポート気候変化 2001“, 中央法規出版 (2002).
- [2] 原子力ハンドブック編集委員会, “原子力ハンドブック“, オーム社 (2007).
- [3] 飯尾俊二, “核融合エネルギーの社会的受容性と科学的見通 I 6.核融合エネルギーに

- 関連した資源量”, プラズマ・核融合学会誌 74 (1998) 685.
- [4] R. Aymar, V.A. Chuyanov, M. Huguet, and Y. Shimomura, “Overview of ITER-FEAT - The future international burning plasma experiment”, Nucl. Fusion 41 (2001) 1301.
- [5] R. Behrisch, G. Federici, A. Kukushkin, D. Reiter, “Material erosion at the vessel walls of future fusion devices”, J. Nucl. Mater. 313-31 (2003) 388.
- [6] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte, G. F. Counsell, R. P. Doerner, K. Schmid, O. V. Ogorodnikova, and R. A. Causey, “Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures”, Plasma Phys. Control. Fusion 50 (2008) 103001.
- [7] D. Naujoks, “Plasma-Material Interaction in Controlled Fusion”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2006).
- [8] G. Federici, C.H. Skinner, J.N. Brooks, J.P. Coad, C. Grisolia, A.A. Haasz, A. Hassanein, V. Philipps, C.S. Pitcher, J. Roth, W.R. Wampler, D.G. Whyte, “Plasma-material interactions in current tokamaks and their implication for next step fusion reactors”, Nucl. Fusion. 41 (2001) 1967.
- [9] M. Shimada, A.E. Costley, G. Federici, K. Ioki, A.S. Kukushkin, V. Mukhovatov, A. Polevoi, and M. Sugihara, “Overview of goals and performance of ITER and strategy for plasma-wall interaction investigation”, J. Nucl. Mater. 337-339 (2005) 808.
- [10] H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, and K. Sato, “Plasma facing and high heat flux materials – needs for ITER and beyond”, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 43.
- [11] Y. Ueda, K. Tobita, and Y. Kato, “PSI issues at plasma facing surfaces of blankets in fusion reactors”, J. Nucl. Mater. 313-316 (2003) 32.
- [12] W.O. Hofer and J. Roth, “Physical processes of the interaction of fusion plasmas with solids”, (San Diego, Academic Press, 1996).
- [13] J. Roth, E. Vietzke, and A. A. Haasz, “Erosion of graphite due to particle impact”, Supl. J. Nucl. Fusion 1 (1991) 63.
- [14] J. Roth, “Status of knowledge of chemical erosion of carbon and critical issues for extrapolation to ITER”, Phys. Scr. T124 (2006) 37.
- [15] R.-D. Penzhorn, J.P. Coad, N. Bekris, L. Doerr, M. Friedrich, and W. Pilz, “Tritium in plasma facing components”, Fusion Eng. and Design 56-57 (2001) 105.
- [16] J.P. Coad, N. Bekris, J.D. Elder, S.K. Erents, D.E. Hole, K.D. Lawson, G.F. Matthews, R.-D. Penzhorn, P.C. Stangeby, “Erosion/deposition issues at JET”, J. Nucl. Mater. 290-293 (2001) 224.



- [17] R.-D. Penzhorn, N. Bekris, U. Berndt, J.P. Coad, H. Ziegler, W. Nägele, "Tritium depth profiles in graphite and carbon fiber composite material exposed to tokamak plasmas", *J. Nucl. Mater.* **288** (2001) 170.
- [18] 田辺哲郎, "核融合装置における水素同位体と壁材料との共堆積および水素同位体リテンション JT-60U タイル分析の経験から -聞くと見るとでは大違い-", *プラズマ・核融合学会誌* **82** (2006) 196.
- [19] Y. Hirohata, T. Tanabe, T. Shibahara, M. Oyaidzu, K. Sugiyama, Y. Oya, A. Yoshikawa, Y. Onishi, T. Arai, K. Masaki, Y. Ishimoto, K. Okuno, N. Miya, "Distribution of hydrogen isotopes retained in the divertor tiles used in JT-60U", *J. Nucl. Mater.* **367-370**, (2007) 1260.
- [20] Y. Hirohata, T. Tanabe, Y. Oya, K. Okuno, K. Masaki, N. Miya and The JT-60U Team, "Hydrogen isotopes retention in JT-60U", *J. Nucl. Mater.* **363-365** (2007) 854.
- [21] A.A. Haasz, J.W. Davis, M. Poon, and R.G. Macaulay-Newcombe, "Deuterium retention in tungsten for fusion use", *J. Nucl. Mater.* **258-263** (1998) 889.
- [22] O.V. Ogorodnikova, J. Roth, and M. Mayer, "Deuterium retention in tungsten in dependence of the surface conditions", *J. Nucl. Mater.* **313-316** (2003) 469.
- [23] O. V. Ogorodnikova, J. Roth, and M. Mayera, "Ion-driven deuterium retention in tungsten", *j. appl. phys.* **103** (2008) 034902.
- [24] M. Poon, A.A. Haasz, and J.W. Davis, "Modelling deuterium release during thermal desorption of  $D^+$ -irradiated tungsten", *J. of Nucl. Mater.* **374** (2008) 390.
- [25] A.A. Haasz, M. Poon, and J.W. Davis, "The effect of ion damage on deuterium trapping in tungsten", *J Nucl. Mater.* 266-269 (1999) 520.
- [26] T. Venhaus, R. Causey, R.P. Doerner, and T. Abeln, "Behavior of tungsten exposed to high fluences of low energy hydrogen isotopes", *J. Nucl. Mater.* **290-293** (2001) 505.
- [27] W. Wang, J. Roth, S. Lindig, and C. H. Wu, "Blister formation of tungsten due to ion bombardment", *J. Nucl. Mater.* **299** (2001) 124.
- [28] K. Tokunaga, R.P. Doerner, R. Seraydarian, N. Noda, N. Yoshida, T. Sogabe, T. Kato, and B. Schedler, "Modification of tungsten coated carbon by low energy and high flux deuterium irradiation", *J. Nucl. Mater.* **307-311** (2002) 126.
- [29] M.Y. Ye, H. Kanehara, S. Fukuta, N. Ohno, and S. Takamura, "Blister formation on tungsten surface under low energy and high flux hydrogen plasma irradiation in NAGDIS-I", *J. Nucl. Mater.* **313-316** (2003) 72.
- [30] T. Sugie, S. Kasai, M. Taniguchi, M. Nagatsu, and T. Nishitani, "Irradiation test of Mo- and W-mirrors for ITER by low energy deuterium ions", *J. Nucl. Mater.* **329-333** (2004) 1481.

- [31] K. Tokunaga, M.J. Baldwin, R.P. Doerner, N. Noda, Y. Kubota, N. Yoshida, T. Sogabe, T. Kato, and B. Schedler, "Blister formation and deuterium retention on tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma", *J. Nucl. Mater.* **337-339** (2005) 887.
- [32] G.-N. Luo, W.M. Shu, and M. Nishi, "Incident energy dependence of blistering at tungsten irradiated by low energy high flux deuterium plasma beams", *J. Nucl. Mater.* **347** (2005) 111.
- [33] H. Yoshida, K. Yokoyama, M. Taniguchi, K. Ezato, S. Suzuki, and M. Akiba, "High flux ion beam acceleration at the 100-eV level for fusion plasma facing material studies", *Fusion Eng. Design*, **81** (2006) 361.
- [34] G.-N. Luo, W.M. Shu, and M. Nishi, "Influence of blistering on deuterium retention in tungsten irradiated by high flux deuterium 10–100 eV plasmas", *Fusion Eng. Design*, **81** (2006) 957.
- [35] W.M. Shu, G.-N. Luo, and T. Yamanishi, "Mechanisms of retention and blistering in near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of tens of eV", *J. Nucl. Mater.* **367-370** (2007) 1463.
- [36] Y. Ueda, H. Kikuchi, T. Shimada, A. Sagara, B. Kyoh, and M. Nishikawa, "Production of high-flux mixed ion beam for study of plasma material interaction", *Fusion Eng. Design*, **61-62** (2002) 255.
- [37] T. Shimada, H. Kikuchi, Y. Ueda, A. Sagara, and M. Nishikawa, "Blister formation in tungsten by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation", *J. Nucl. Mater.* **313-316** (2003) 204.
- [38] T. Funabiki, T. Shimada, Y. Ueda, and M. Nishikawa, "Effect of tungsten microstructure on blister formation by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation", *J. Nucl. Mater.* **329-333** (2004) 780.
- [39] Y. Ueda, T. Funabiki, T. Shimada, K. Fukumoto, H. Kurishita, and M. Nishikawa, "Hydrogen blister formation and cracking behavior for various tungsten materials", *J. Nucl. Mater.* **337-339** (2005) 1010.
- [40] T. Shimada, Y. Ueda, and M. Nishikawa, "Mechanism of blister formation on tungsten surface", *Fusion Eng. Design*, **66-68** (2003) 247.
- [41] 島田朋尚, "定常水素・炭素混合ビーム装置の開発とタングステンへの照射効果に関する研究", 大阪大学博士論文 (2003).
- [42] ITER Documentation 2001 Materials Assessment Report G 74 MA 10 01-07-11 W, chapter 2.2 Tungsten.
- [43] Baluc N 2001 Final Report on EFDA Task TW1-TTMA-002 Del. 5: Assessment report on

W.

- [44] I.I. Arkhipov, S.L. Kanashenko, V.M. Sharapov, R.Kh. Zalavutdinov, and A.E. Gorodetsky, “Deuterium trapping in ion-damaged tungsten single crystal”, *J. Nucl. Mater.* **363-365** (2007) 168.
- [45] B.M. Oliver, T.J. Venhaus, R.A. Causey, F.A. Garner, and S.A. Maloy, “Hydrogen release from 800 MeV proton-irradiated tungsten”, *J. Nucl. Mater.* **307-311** (2002) 1418.
- [46] B.M. Oliver, R.A. Causey, and S.A. Maloy, “Deuterium retention and release from highly irradiated annealed tungsten after exposure to a deuterium DC glow discharge”, *J. Nucl. Mater.* **329-333** (2004) 977.
- [47] W. R. Wampler, R. P. Doerner, and G-N. Luo, “The effect of displacement damage on deuterium retention in plasma-exposed tungsten”, 9<sup>th</sup> International Workshop on Hydrogen Isotopes in Fusion Reactor Materials, Salamanca, Spain (2008).

## 第2章 照射損傷とその回復過程

### 2.1 はじめに

イオンや中性子などのエネルギーを持った粒子が材料に入射すると、材料内部には照射損傷が形成されることがよく知られている。材料内部に形成される照射損傷は一種類だけではなく複数存在し、このような照射損傷は材料の温度を上昇させることにより回復する。材料内部に導入された照射損傷は、ある一つの温度領域でその全てが回復するのではなく、照射損傷の種類により回復する温度領域が異なる。本章では、エネルギーを持った粒子が材料に入射されることにより、材料内部にどのような照射損傷が形成されるのかを述べる。その後、タングステン内部に形成された照射損傷について、常温以上の温度領域においてどのような照射損傷がどのような温度領域で回復するのかも説明する。

### 2.2 入射粒子による材料原子のはじき出し過程

エネルギーを持った粒子などの照射によって材料内部に形成された格子欠陥のことを、一般に照射損傷と呼ぶ。エネルギーを持った粒子が材料内へ入射すると、入射粒子はエネルギーを失うまで材料内を動き回る。材料内を動き回る入射粒子は材料原子と衝突し、入射粒子から材料原子へエネルギーが輸送される。入射粒子が熱エネルギー程度に下がるまで、入射粒子と材料原子との衝突は繰り返される。入射粒子から材料原子へ輸送されるエネルギーが材料原子をはじき出すために必要なエネルギー以下の場合には、格子振動などによりそのエネルギーは消費される。ここで、材料原子をはじき出すために必要なエネルギーをはじき出しエネルギー (Displacement energy) と呼ぶ。一般に、金属材料のはじき出しエネルギーは 20-30 eV とされているが、このはじき出しエネルギーは材料によって異なり、また同じ材料においても結晶方位で異なる[1]。入射粒子から材料原子へ輸送されるエネルギーがはじき出しエネルギー以上である場合、材料原子は現在の格子位置からはじき出される。材料原子が格子位置からはじき出された結果、材料原子のない格子点とはじき出された材料原子が作り出される。これらはそれぞれ原子空孔 (Vacancy) と格子間原子 (Interstitial) と呼ぶ。特に、格子間原子が材料原子と同じ原子である場合には自己格子間原子 (Self Interstitial Atom: SIA) と呼ばれる。原子空孔ははじき出されるまで原子が存在した位置に形成されるが、格子間原子は格子間の比較的安定な位置に留まることになる。このため、次節で述べるように、格子間原子はその周囲の結晶格子に歪を与えることになる。格子間原子と原子空孔をあわせてフレンケル対と呼び、このフレンケル対が照射損傷の最小の単位となる。

入射粒子の衝突によって、材料原子にはじき出しエネルギー以上のエネルギーが輸送され、静止位置からはじき出された原子のことを一次はじき出し原子 (Primary Knock on

Atom: PKA) と呼ぶ。このとき、一次はじき出し原子が受け取る最大エネルギーを  $E_{p,max}$  とすると、これは次式で与えられる。

$$E_{p,max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (2.1)$$

$M_1$ : 衝突粒子の質量

$M_2$ : 被衝突粒子の質量

$E$ : 衝突粒子のエネルギー

たとえば、14 MeV の中性子がタングステン原子へ弾性衝突した場合、式 (2.1) から PKA の最大エネルギーは約 300 keV となる。このような場合には、PKA ははじき出しエネルギーよりも十分大きなエネルギーであるため、PKA が他の材料原子と衝突して被衝突原子をはじき出すためには十分なエネルギーを持っているといえる。このように PKA のエネルギーがはじき出しエネルギーよりも十分大きい場合には、PKA があたかも入射粒子のように振舞い、PKA のエネルギーが熱エネルギー程度に下がるまでこの PKA が材料内を動き回り、他の材料原子をはじき出す。このはじき出された材料原子はまた他の材料原子をはじき出し、はじき出された材料原子がまた他の材料原子をはじき出す、というような衝突の連鎖が発生する。この衝突の連鎖を衝突カスケードと呼ぶ。衝突カスケードの模式図を図 2.1 に示す[2]。単一の物質内では、衝突する原子も衝突される原子も同種の材料原子である。このとき運動する粒子は重い原子であるため平均自由行程は短くなり、はじき出しは狭い空間に密集した形で形成される。

### 2.3 材料中に形成される照射損傷の種類

形成された格子間原子や原子空孔は移動せずにその場に留まる場合もあるが、これらの格子欠陥は材料中を拡散することがよく知られている。一般に、格子間原子のほうが原子空孔よりも動きやすく、材料の温度が低い場合においても材料内を拡散する。材料の温度が高温であれば、両方とも十分に拡散が可能になる。

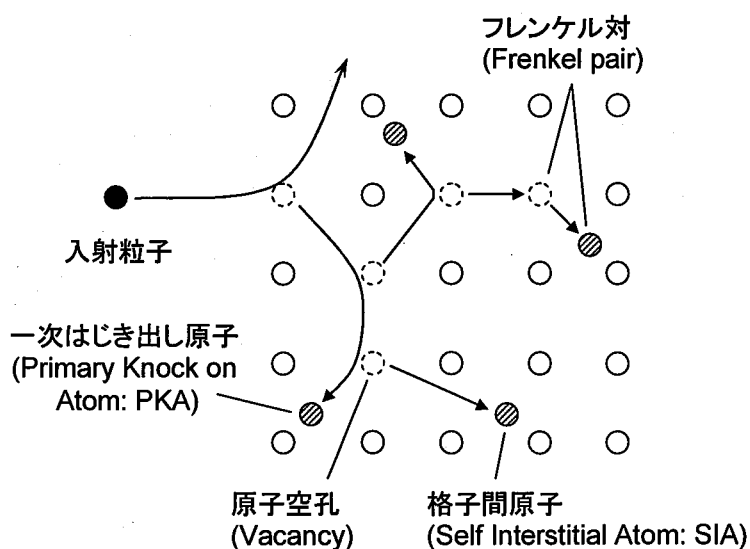


図 2.1 衝突カスケードの模式図[2]

形成された格子間原子がいずれかの原子空孔と対消滅すれば、格子欠陥はなくなり結晶構造は回復に向かう。しかしながら、格子間原子同士または原子空孔同士が出会うと、それぞれが集合体を形成する。

前節で述べたように、衝突カスケード中で動く粒子は格子位置からはじき出された材料原子であるため、衝突断面積が大きく材料中を長距離動くことができない。したがって、エネルギーの高い PKA が生成されると、PKA の周りの小さい領域で多量に材料原子のはじき出しが発生する。衝突カスケード内では格子間原子と原子空孔が高密度で発生するため、これらが再結合して消滅する割合が高くなる一方で、格子間原子または原子空孔同士が結合してこれらの集合体を形成する割合も高くなる。

図 2.2 に材料中に形成される照射損傷の模式図を示す[3,4]。集合体の形態に関しては、原子空孔が三次元状に集合することで、ボイドと呼ばれる空洞状の欠陥集合体を形成する。一方、格子間原子は平面状(二次元状)に集合することで、転位と呼ばれる欠陥集合体を形成する。格子間原子は、元々材料原子が存在していない場所へ位置しているため、格子間原子が存在する周囲の結晶には大きな歪が発生する。もし、格子間原子が三次元の集合

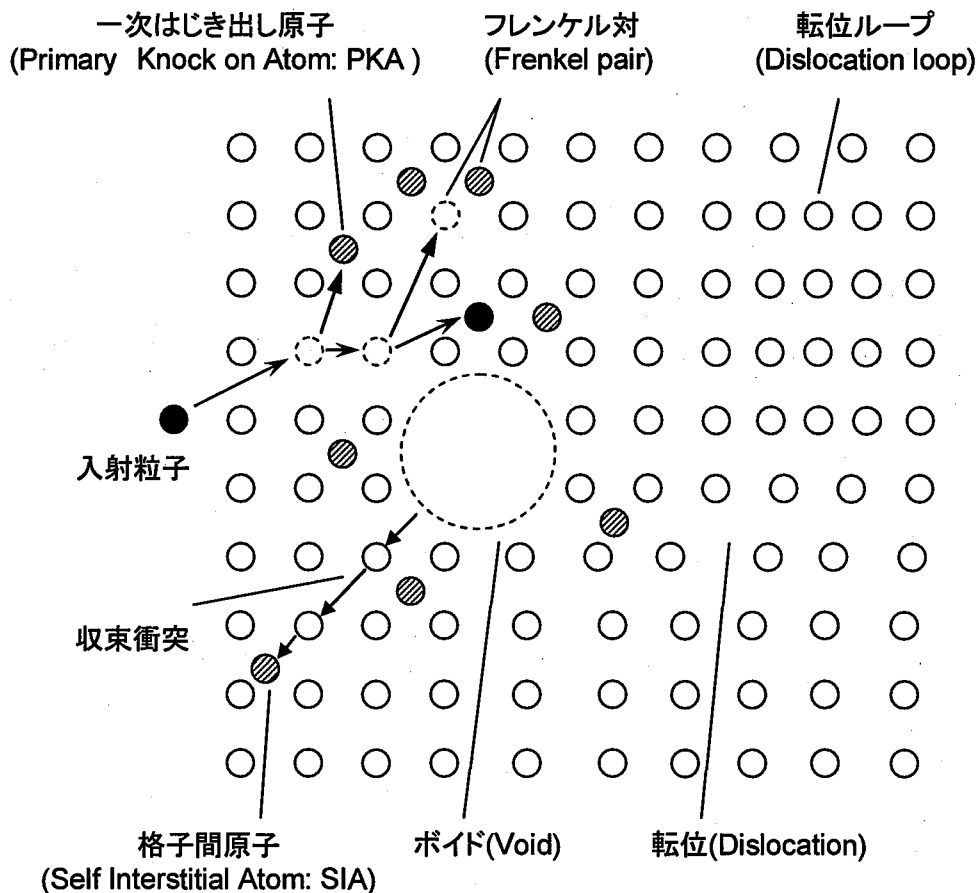


図 2.2 材料内に形成される照射損傷の模式図[3,4]

体を形成すると、その周りの結晶格子には非常に大きな歪が形成されることになる。この大きな歪の結果として、格子間原子の集合体は二次元の集合体のみが形成されることになる。平面状集合体の縁の部分は転位線であり、したがって格子間原子の平面状集合体が刃状転位となる。

ボイド形成の基本的な要因としては、転位バイアスという考え方がある[3,4]。これは、刃状転位による格子間原子と原子空孔の吸収作用の大きさが同じではなく、格子間原子の吸収作用が大きいため、余剰の原子空孔が集合したボイドという形で結晶中に残る、という考え方である。まず、原子空孔よりも動きやすい格子間原子が集まり転位ループなどの平面状集合体を形成する。この平面状集合体には格子間原子と原子空孔の両方が到達するが、格子間原子の方がより多く到達するため平面状集合体の成長が生じる。この平面状集合体の成長により材料結晶中には原子空孔が過剰に残存することになり、この原子空孔が三次元状に集合してボイドを形成する。

ボイド形成のもう一つの要因として、転位バイアスとは別に、生成バイアスという新たな考え方が提案され始めた[3]。高速中性子照射のように PKA のエネルギーが大きい場合には、多数のフレンケル対が形成されるようなカスケード損傷が形成される。PKA が衝突を繰り返すことでエネルギーを失っていき、弾性衝突の平均自由行程が原子間距離程度になると、収束衝突が起こりやすくなる。この結果、元の格子位置から離れた位置に格子間原子が作られるようになる。これにより、一般にカスケード内の欠陥は中心部分に原子空孔が形成され、その外側には格子間原子が多く形成されることになる。生成バイアスという考え方は、カスケード損傷が形成されたときにすでに格子間原子の集合体が形成されている、という考え方である。この格子間原子の集合体は容易に移動し刃状転位に成長する。このことが結晶中に余剰な原子空孔を残存させることになり、結果としてボイドの成長を促すことになる。

転位バイアスと生成バイアスの違いは、前者が形成された個々の格子間原子が三次元運動により転位などに吸収されるのに対して、後者は照射によって形成された格子間原子の平面状集合体が一次元運動により転位などに吸収される点である。中性子照射などの場合には両方の効果が影響すると考えられているが、材料中の結晶状態により影響の程度は変化すると考えられている。

### 2.4 タングステンにおける照射損傷の回復

中性子照射やイオンビーム照射により金属材料内部に導入された格子間原子や原子空孔、およびこれらが集まって形成されたボイドなどの照射損傷は、材料の温度を上げることで回復することがよく知られている。このような照射損傷は、ある一つの温度領域で全ての種類の照射損傷が回復するのではなく、ある複数の温度領域でそれぞれの照射損傷が

順に回復する。特に、タングステンは回復過程の温度領域が明確に分かれているため、1960年代から冷間加工、電子線照射、中性子照射、イオン照射などの方法により照射損傷を形成し、抵抗率の温度変化から照射損傷の回復過程を調べる研究や、電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscopy: FIM) を用いて照射損傷の種類を調べる研究が行われてきた[5-15]。その結果の一例を図 2.3 に示す。これは、Keys と Motteff によって行われた結果である[7,8]。Keys と Motteff はタングステンに 1 MeV 以上のエネルギーを持つ高速中性子を  $\sim 343$  K ( $\sim 70$  °C) で照射し、その後 343-2173 K (70-1900 °C) の範囲で 1 h の等時焼鈍を行い、このときの抵抗率の変化を測定した。図 2.3 からわかるように、常温以上の温度領域では、373-723 K (100-450 °C) 付近および 923-1273 K (650-1000 °C) 付近に抵抗率が大きく変化する領域が存在すること、す

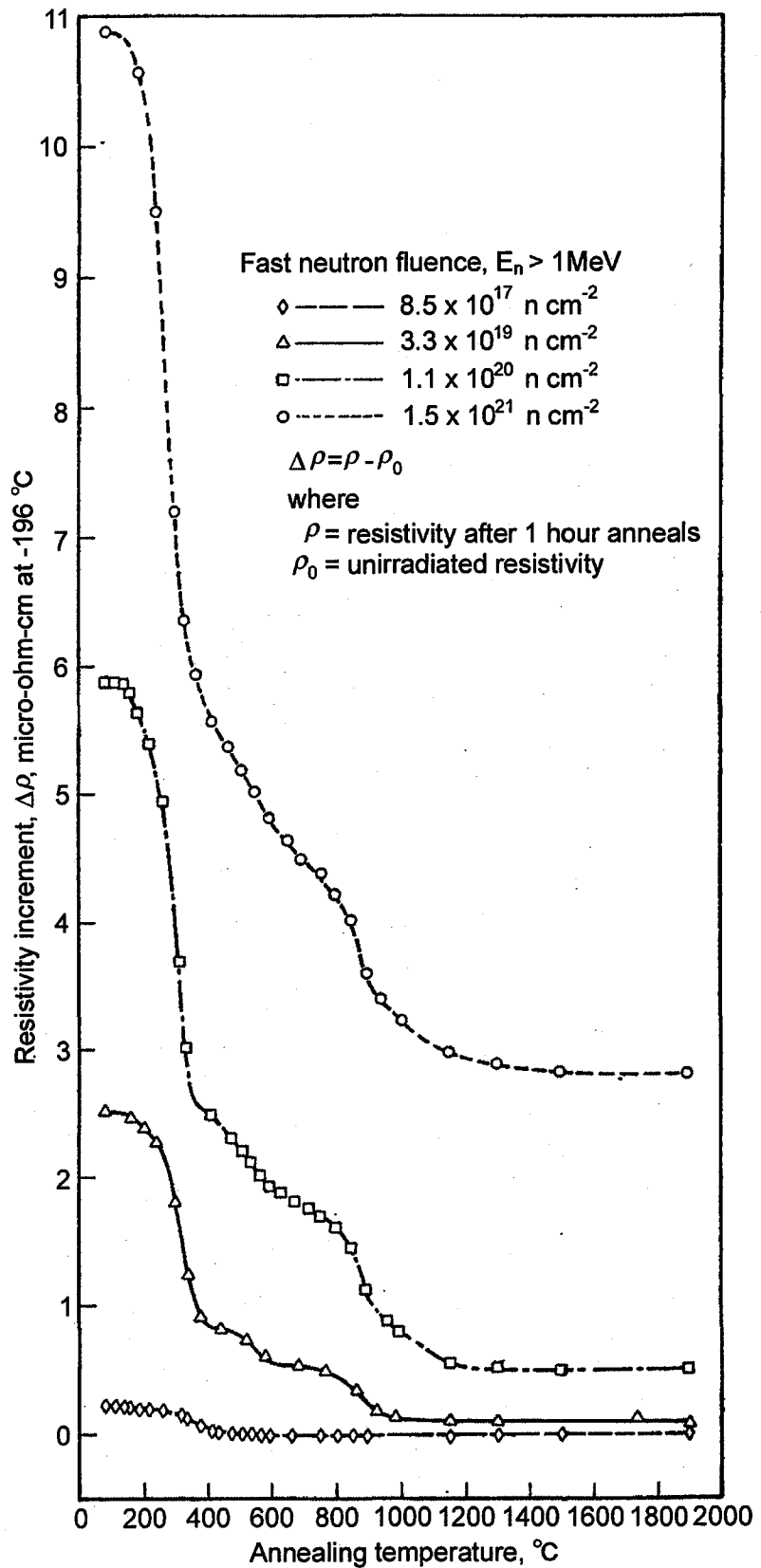


図 2.3 高速中性子照射後に測定した等時焼鈍時におけるタングステンの抵抗率の変化[7]



なわち照射損傷の回復が発生していることが明らかとなった。これらの温度領域における照射損傷の回復は、それぞれステージ III およびステージ IV と呼ばれる。また、723-923 K (450-650 °C) 付近にも照射損傷の回復が存在している。この 723-923 K (450-650 °C) 付近の回復過程は、di-vacancy または不純物や不純物に捕獲された格子間原子の拡散が発生している可能性が指摘されているが、まだ完全には理解されていない[5,7]。1273 K (1000 °C) 以上では照射損傷の回復による抵抗率の変化は見られないが、(n,γ)反応によりタングステンに形成されたレニウムが原因と考えられる抵抗率の増加が見られている。次項から、常温以上で発生するステージ III およびステージ IV での照射損傷の回復過程について説明する。

### 2.4.1 ステージ III の回復過程

Keys と Moteff は再結晶タングステンに高速中性子 ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) を試料温度 $\sim 343 \text{ K}$  ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) で照射した後、373-723 K (100-450 °C) の温度範囲で1時間の等時焼鈍を行い、熱処理による抵抗率の変化を調べた[7-9]。図 2.4 に1時間の等時焼鈍による抵抗率の変化か

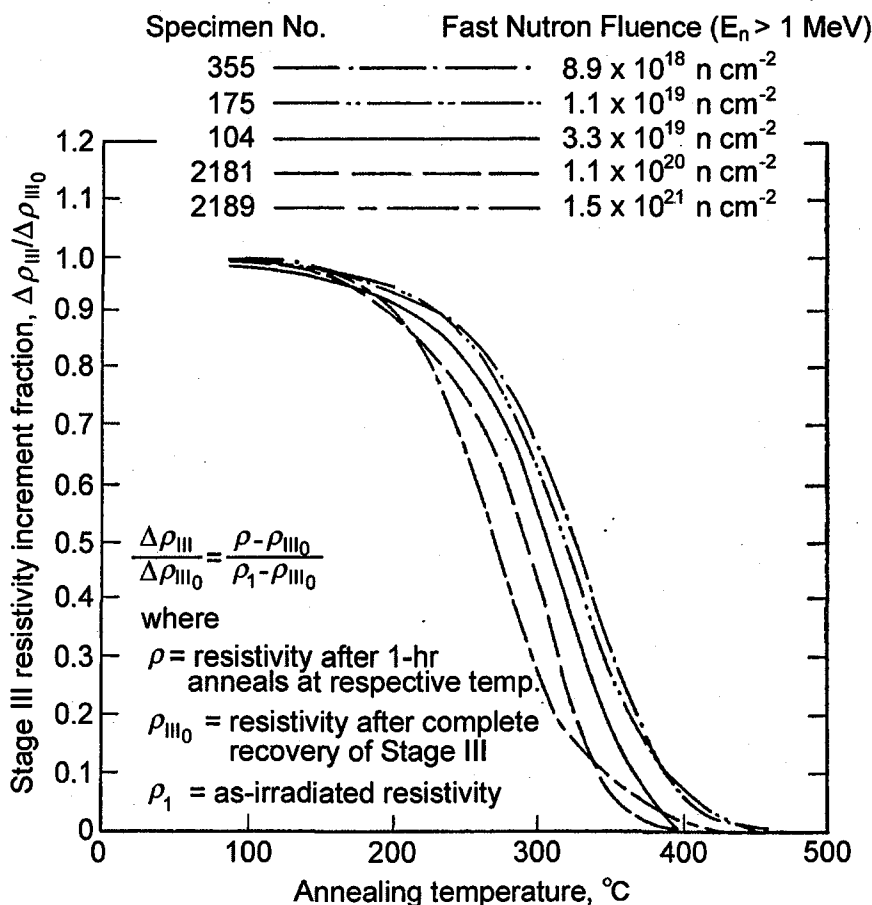


図 2.4 1時間の等時焼鈍による抵抗率の変化から測定したステージ III の温度依存性[7]

ら測定したステージ III の温度依存性を示す。図中の縦軸は等時焼鈍前の抵抗率を 1.0 とする規格化した抵抗率の変化である。中性子の照射量を  $5.9 \times 10^{18} - 1.5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$  に変化させてステージ III の温度依存性が調べられた。図 2.4 に示すように、中性子の照射量が低いほどステージ III の回復速度は遅いが、いずれの照射量においても熱処理の温度が  $\sim 473 \text{ K}$  ( $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を超えたあたりからステージ III の回復が顕著に現れることが示された。また、高速中性子の照射量増加にともないステージ III の回復温度が上昇する傾向にあるが、いずれの照射量においても  $\sim 673 \text{ K}$  ( $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 付近でステージ III の回復がほぼ完了することも明らかとなった。

Attardo らは単結晶タングステンに高速中性子 ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) を照射し、FIM を用いてタングステン表面の結晶構造を観察し、形成された照射損傷の種類を調べた [10]。高速中性子の照射量は  $2.0 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$  であり、試料温度は  $\sim 373 \text{ K}$  である。中性子照射前の格子間原子の密度は  $10^{-3} \text{ at.}\%$  であった。

図 2.5 に FIM で観察した高速中性子照射後のタングステン試料を示す。FIM は金属表面の個々の原子を観察することができる装置である [16-18]。針状に加工した試料を  $70 \text{ K}$  程度以下に冷却し、ヘリウムやネオンなどの結像ガスを導入した真空容器内に設置する。この試料に高電圧を印加すると、数十  $\text{V/nm}$  の高電界が試料とマイクロチャンネルプレートとの間



図 2.5 高速中性子照射後のタングステン表面の FIM 観察像 [9]

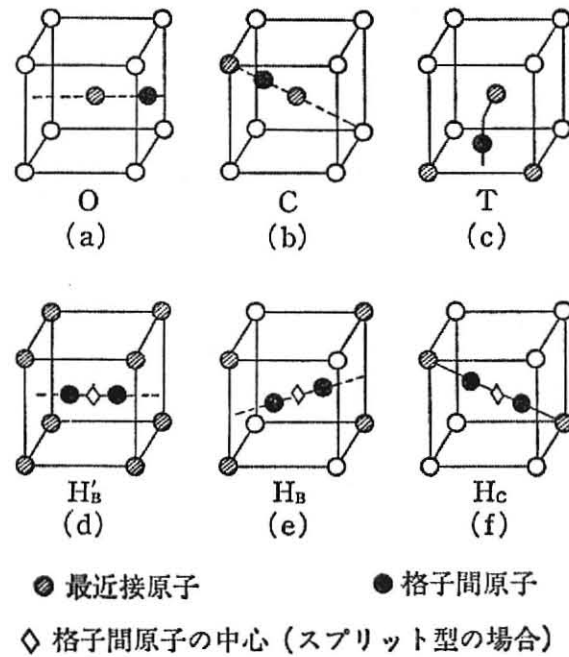


図 2.6 体心立方格子における格子間原子の存在位置 [2,5]

に発生する。金属試料は原子が整然と並んだ状態であるため、試料表面の原子が存在する位置でこの電界は局所的に高くなる。このため結像ガスは原子が存在する位置でイオン化され、マイクロチャンネルプレートの方へ放射状に加速される。イオン化された結像ガスがマイクロチャンネルプレートに衝突すると蛍光板で光を発し、針状試料表面の原子配列を投影した像が得られる。したがって、FIMの観察象では、原子が存在する位置は明るく表示され、それ以外の原子が存在しない位置は暗く表示される。

図 2.5 に矢印で示したように、~373 K で中性子照射した試料では、格子間位置に原子の存在が観察された。また、中性子照射後の格子間原子の密度は 0.1 at.%にまで増加した。

図 2.6 にタングステンの結晶構造である体心立方格子における格子間原子の存在位置を示す[2,5]。図中の黒丸が格子間原子、斜線で示された原子は最近接原子であり、ひし形で示された原子は亜鈴型における格子間原子の中心を示す。体心立方格子においては、格子間原子は a: 八面体型、b: クラウディオオン型、c: 四面体型、d: <100>亜鈴型、e: <110>亜鈴型、および f: <111>亜鈴型が存在する。亜鈴型はスプリット型とも呼ばれる。八面体型、クラウディオオン型および四面体型の格子間原子は、格子点からの原子の移動をともなわずに安定な位置へと帰着する。しかし亜鈴型の格子間原子は、BCC 構造の中心に存在する原子を移動させ、この原子と対称となる位置で安定となる。これらの格子間原子のなかで、安定な形態は亜鈴型であると考えられている。格子間原子の拡散に必要なエネルギーについては、例えばクラウディオオン型の格子間原子については 0.05 eV であると考えられているが、<110>亜鈴型の格子間原子については少なくとも 1.07 eV 程度の高いエネルギーが必要であると考えられている[5]。実際に、図 2.5 の矢印で示した格子間原子は、図 2.6 (e) で示した<110>亜鈴型のものであった[10]。

Attardo らはまた、ステージ III の温度領域での原子空孔型欠陥の密度変化についても調べた[10]。単結晶タングステンに高速中性子 ( $E > 1.45 \text{ MeV}$ ) を試料温度~373 K (100 °C) で

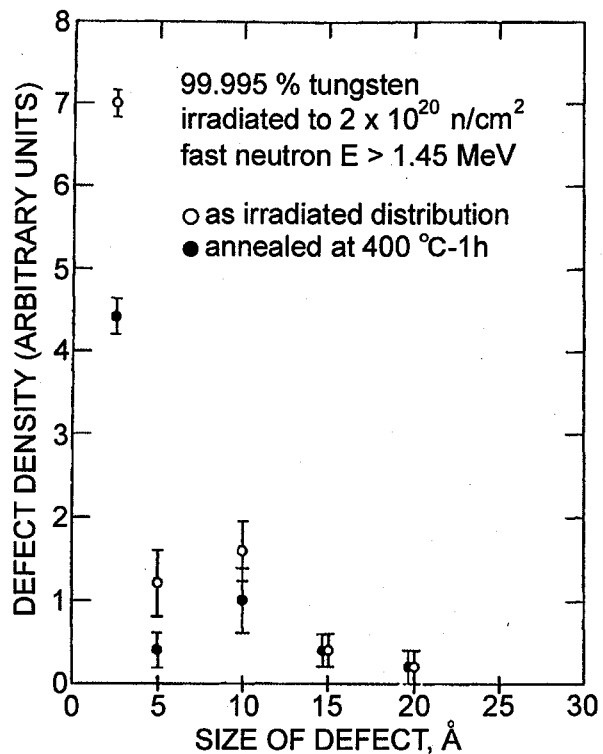


図 2.7 673 K (400 °C), 1 時間の熱処理による原子空孔型欠陥の密度変化[10]

$\sim 2.0 \times 10^{20}$  n/cm<sup>2</sup> 照射し、その後 673 K (400 °C) で1時間の熱処理を行った。そして、FIMを用いて熱処理前後における原子空孔型格子欠陥の密度を調べた。その結果を図 2.7 に示す。このように、照射損傷を形成したタングステンをステージ III の温度領域で熱処理することにより、原子空孔型欠陥の密度が減少することが示された。次節で述べるように、673 K (400 °C) では原子空孔型の欠陥は拡散しないため、 $\langle 110 \rangle$  亜鈴型の格子間原子が拡散し、原子空孔と再結合することによって原子空孔型の欠陥が減少したものと考えられている。したがって、ステージ III における照射損傷の回復は、 $\langle 110 \rangle$  亜鈴型の格子間原子が拡散し、主に原子空孔と再結合して消滅する過程であると結論付けられている[10]。

#### 2.4.2 ステージ IV の回復過程

Keys と Moteff はステージ III の回復過程を調べると同時に、ステージ IV の回復過程についても調べた。測定方法はステージ III の回復過程を調べた方法と同様である。すなわち、再結晶タングステンに高速中性子 ( $E > 1$  MeV) を試料温度 $\sim 343$  K ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) で照射した後、1073-1273 K (800-1000 °C) の温度範囲で1時間の等時焼鈍を行い、熱処理による抵抗率の変化を調べた[7,8,11]。図 2.8 に等時焼鈍による抵抗率の変化から測定したステージ IV の温度依存性を示す。図中の縦軸は等時焼鈍前の抵抗率を 1.0 とする規格化した抵抗率の変化である。中性子の照射量を  $5.9 \times 10^{18}$  -  $1.5 \times 10^{21}$  n/cm<sup>2</sup> に変化させてステージ IV の温度依存性が調べられた。図 2.8 に示すように、中性子の照射量を増加させるにしたがって、ステージ IV の回復が始まる温度は上昇するが、いずれの照射量においても、熱処理の温度が 1073 K (800°C) を超えたあたりから照射損傷の回復が始まることが示された。また、いずれの照射量においても 1073 K (900°C) 付近でステージ IV の回復がほぼ完了することも示された。

Attardo と Jeannotte および Galligan は多結晶タングステンに高速中性子 ( $E > 1.45$  MeV) を $\sim 1.6 \times 10^{20}$  n/m<sup>2</sup> 照射した。このときの照射温度は 333 K (60°C) である。その後、このタングステンを 1143 K (870°C) および 1173 K (900°C) で等温焼鈍を行い、FIM を用いて等温焼鈍時の原子空孔の変化を調べた[12-14]。その結果を図 2.9 に示す[14]。図中の横軸は観測したタングステン原子の個数を示し、縦軸はタングステン原子  $10^4$  個あたりに存在する原子空孔の数を示す。図 2.9 からわかるように、両方の試料において熱処理の時間が増加するにしたがってタングステン内の原子空孔の数は減少した。同じ熱処理時間で比較すると、熱処理温度が高ければ原子空孔が少ないことも明らかとなった。

1173 K 以上の温度領域における照射損傷の回復過程については、陽電子消滅法 (Positron Annihilation: PA) を用いた実験により調べられた[15]。陽電子は正の電荷を持っているため、材料へ入射した場合には原子核から反発力を受ける。そのため、材料へ入射された陽電子は欠陥や界面、表面に集まりやすい性質を持つ。したがって、陽電子を用いた

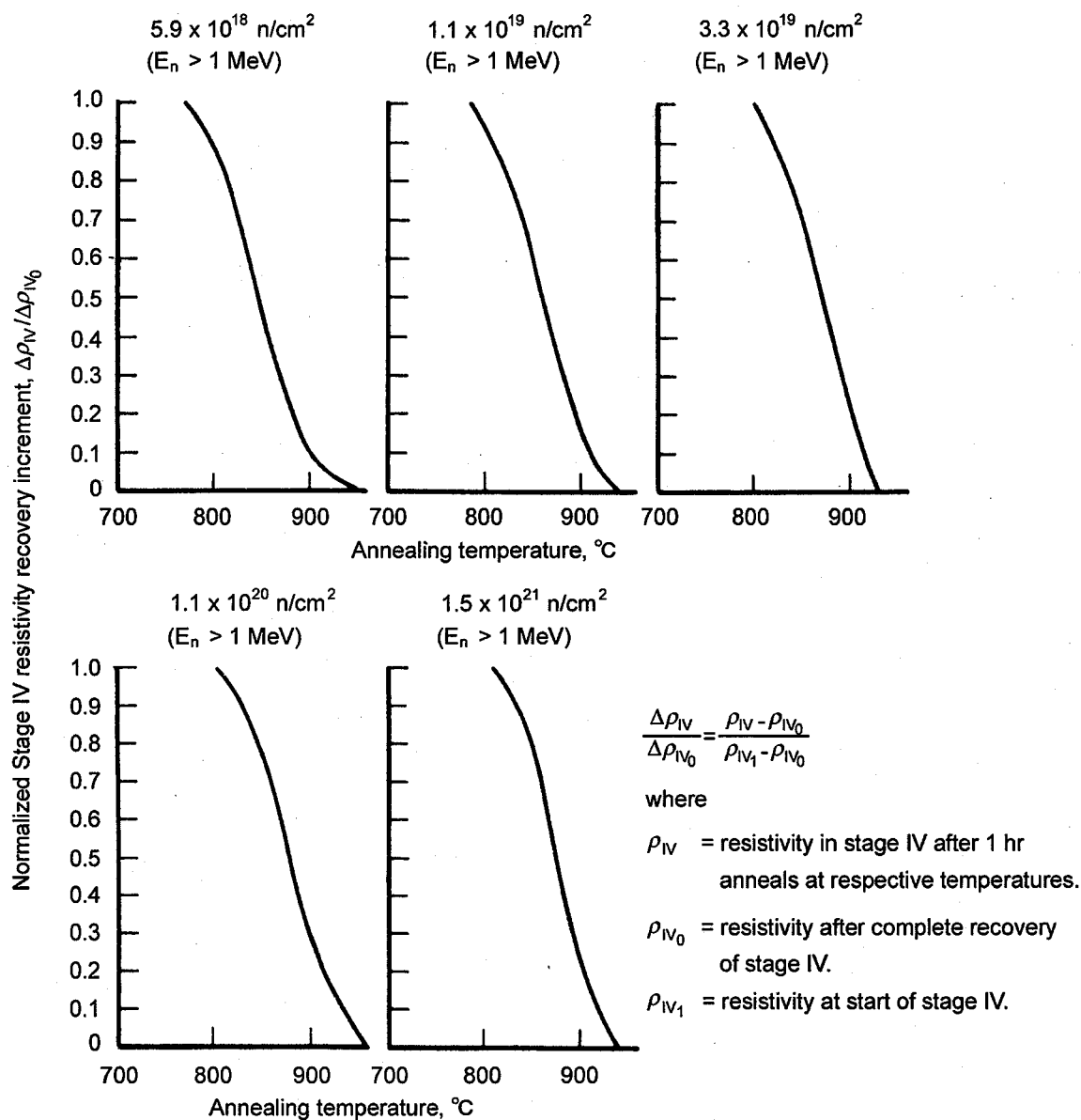


図 2.8 等時焼鈍による抵抗率の変化から測定したステージ IV の温度依存性[6]

計測ではこれらに関する情報を得やすいという特徴がある。陽電子が電子と結合すると、511 keV のエネルギーを持った消滅  $\gamma$  線を互いに反対の方向へ 2 本放出する。この現象が材料内部で発生した場合には、消滅  $\gamma$  線が放出される過程で 511 keV を中心としたエネルギーの広がりを持つ。完全結晶中で陽電子と電子との再結合が生じた場合には、運動量の大きい内殻電子との消滅確率が増加するため、消滅  $\gamma$  線のエネルギーの広がりが大きくなる。陽電子が原子空孔内に存在する場合には、完全結晶と比べて内殻電子との消滅確率が減少する。一方で、運動量の小さい外殻電子との消滅確率が増加するため、消滅  $\gamma$  線のエネルギーの広がりが狭くなる。原子空孔よりも大きなボイドや空孔クラスター内に陽電子が存在する場合には、消滅  $\gamma$  線のエネルギーの広がりは原子空孔内に存在する場合より狭

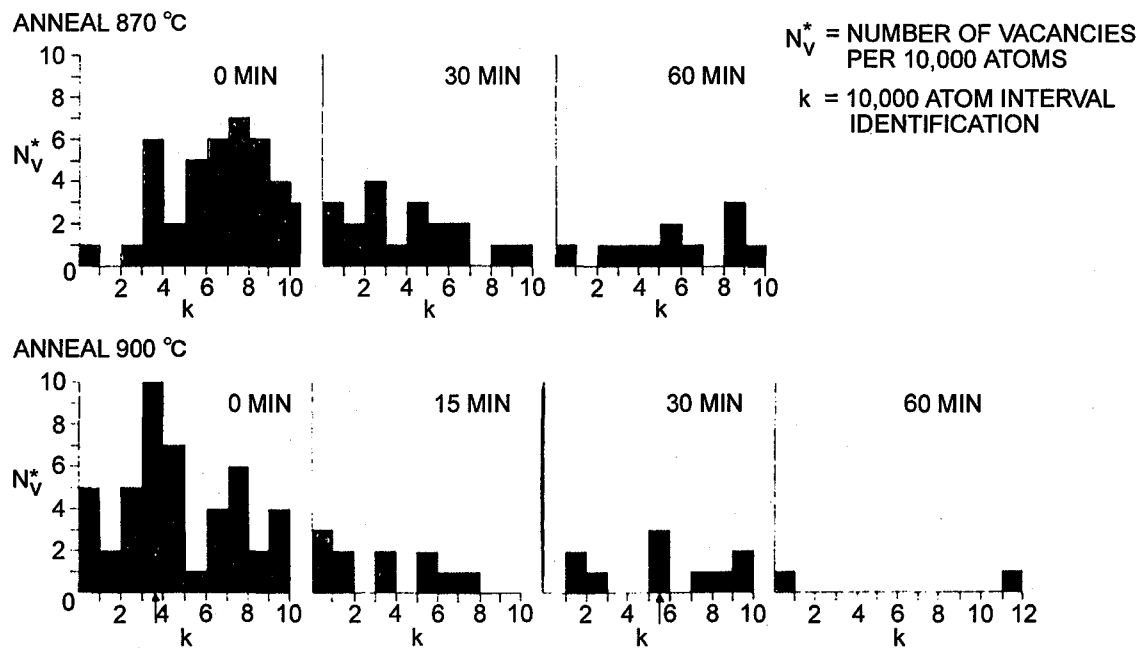


図 2.9 FIM を用いて調べた等温焼鈍時の原子空孔の変化[13]

くなる。消滅  $\gamma$  線のエネルギーの広がり を評価する方法として、 $S$  パラメータが使用される。 $S$  パラメータは、中央部分のカウント数を全カウント数で割った値で定義される。したがって、 $S$  パラメータが大きい場合にはボイドなどの大きな空間を有する欠陥が存在し、 $S$  パラメータが小さいほど完全結晶に近いことを意味する[19,20]。

Eleveld と van Veen はタングステンに 15 keV の重水素イオンを照射後、試料を 0.8 K/s で等時焼鈍しつつ陽電子消滅法を用いて  $S$  パラメータを測定した[15]。そして、 $S$  パラメータから空孔クラスターに含まれる原子空孔の数を求めた。その結果、試料温度が 1150-1350 K の場合には 11-16 個の原子空孔が集まったクラスターが形成されており、1150-1650 K まで昇温することで 40-60 個の原子空孔が集まったクラスターが形成されることを述べている。さらに、試料温度を  $\sim 1700$  K 以上に加熱すると、試料内の原子空孔クラスターが消滅することを示した。したがって、ステージ IV の温度領域では原子空孔の拡散が発生し、原子空孔同士の結合によるクラスター化が発生していると結論づけられる。

## 2.5 まとめ

本章では、エネルギーを持った粒子が材料に入射した場合、材料内部にはどのような照射損傷が形成されるかを述べた。その後、タングステンに形成された照射損傷が常温以上の温度領域においてどのような照射損傷が回復するのかを述べた。

エネルギーを持った粒子が材料内部へ入射することにより、入射粒子にはじき出された材料原子が次の原子に衝突し、この材料原子をはじき出す、というように材料内部ではカ

スケード衝突が発生する。カスケード衝突により格子位置から原子がはじき出された結果、材料内には格子間原子と原子空孔、いわゆるフレンケル対が形成される。これらは材料内での拡散やバイアス効果により、格子間原子が二次元状に集合した転位や、原子空孔が三次元状に集合したボイドを形成する。

タングステンに形成された照射損傷の回復について、常温以上の温度領域においては、主にステージ III とステージ IV の2つの回復過程が存在する。ステージ III は 373-723 K (100-450 °C) の温度領域で発生し、これは<110>垂鈴型の格子間原子が拡散し原子空孔と再結合して消滅する回復過程である。ステージ IV は 1073-1273 K (800-1000 °C) の温度領域で発生し、これは原子空孔が拡散して互いに集まり、原子空孔のクラスターを形成する過程である。このクラスターは~1700 K 以上の温度で消滅する。

### 参考文献

- [1] W. Eckstein, "Computer Simulation of Ion-Solid Interaction", Springer Series in Material Science, vol. 10, Springer, Berlin, (1991).
- [2] 石野栗, "照射損傷", 東京大学出版会 (1979).
- [3] 石野栗, 蔵元英一, 曾根田直樹, "核融合炉構造材料の照射損傷, 3.原子のはじき出しと照射欠陥", プラズマ・核融合学会誌 **84**, (2008) 258.
- [4] 日本材料科学会 編, "先端材料シリーズ 照射効果と材料", 裳華房 (1994).
- [5] H. Schults, "Point defects in body-centered cubic transition metals", Mater. Sci. Eng. **3** (1968/69) 189.
- [6] D.N. Seidman, "The study of radiation damage in metals with the field-ion and atom-probe microscopes", Surface Sci. **70** (1978) 532.
- [7] L.K. Keys and J. Moteff, "Neutron irradiation and defect recovery of tungsten", J. Nucl. Mater. **34** (1970) 260.
- [8] L.K. Keys, J.P. Smith, and J. Moteff, "High-Temperature Recovery of Tungsten after Neutron Irradiation", Phys. Rev. **176** (1968) 851.
- [9] L.K. Keys, J.P. Smith, J. Moteff, "Stage III recovery in neutron irradiated tungsten", Scripta Met. **1** (1967) 71.
- [10] M.J. Attardo, J.M. Galligan, and J.G.Y. Chow, "Interstitial removal in stage-III recovery of neutron-irradiated W", Phys. Rev. Letters **19** (1967) 73.
- [11] L.K. Keys, J. Moteff, "Point defect recovery in neutron-irradiated tungsten at 0.31 T<sub>m</sub>", Phys. Letters A **29** (1969) 706.
- [12] M.J. Attardo and J.M. Galligan, "A field ion microscope study of neutron irradiated tungsten", Phys. Stat. Sol. **16** (1966) 449.

- 
- [13] D. Jeannotte and J.M. Galligan, "Energy of motion of vacancies in tungsten", *Phys. Rev. Letters* **19** (1967) 232.
- [14] D. Jeannotte and J.M. Galligan, "A study of radiation damage in tungsten", *Acta Met.* **18** (1970) 71.
- [15] H. Eleveld and A. van Veen, "Void growth and thermal desorption of deuterium from voids in tungsten", *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 1421.
- [16] E.W. Müller and T.T. Tsong, "Field ion microscopy: principles and applications", (New York, American Elsevier, 1969).
- [17] K. Bowkett and D.A. Smith, "Field-ion microscopy Amsterdam", (North-Holland, 1970).
- [18] M. K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, and G.D.W. Smith, "Atom probe field ion microscopy" (Oxford: Clarendon Press, 1996).
- [19] 日本アイソトープ協会 編, "陽電子計測の科学", 丸善 (1993).
- [20] Paul Coleman, "Positron Beams: and their applications", (Singapore: World Scientific, 2000).



## 第3章 材料中での水素同位体の振る舞い

### 3.1 はじめに

本研究では、実験結果からタングステン中の水素同位体挙動を考察するため、TMAP7 (Tritium Migration and Analysis Program, version 7) シミュレーションコードを用いた。TMAP はトリチウムを安全に取り扱うことを目的に、1980年代後半に Idaho National Laboratory (INL) で開発されたシミュレーションコードである。TMAP は近年になって TMAP7 にアップグレードされた。TMAP7 は材料中の水素同位体挙動について、基礎実験の結果を考察するためによく使用されており、ITER 標準コードとなっている。TMAP7 の特徴は、材料内で3種類までの捕獲サイトを取り扱えること、および10種類までの拡散粒子を同時に取り扱えることなどが挙げられる。本章では、まず本研究で用いた水素同位体拡散のモデルを説明する。その後、拡散係数、再結合定数および解離定数について、これまでの報告例を紹介し、TMAP7 のシミュレーションで用いたそれぞれの係数を示す。

### 3.2 水素同位体の拡散と捕獲・脱離のモデル

図 3.1 に材料中の水素同位体拡散および捕獲・脱離モデルの模式図を示す[1]。材料中にはエネルギーを持ったイオンビームにより水素同位体原子が注入され、この注入された水素同位体原子は材料中の格子間を拡散する。格子間を拡散する水素同位体原子は、拡散途中に原子空孔などの捕獲サイトが存在すれば、捕獲サイトに捕獲される。試料の加熱などにより外部からエネルギーを与えると、材料内の水素同位体原子はこのエネルギーを受け取る。捕獲サイトに捕獲されている水素同位体原子が捕獲サイトの結合エネルギーよりも大きいエネルギーを受け取った場合には、水素同位体原子は捕獲サイトから脱離し再び材料中の格子間を拡散する。材料中を拡散する水素同位体原子は、材料表面まで到達すると材料表面で他の水素同位体原子と再結合し、真空中へ放出される。したがって、材料中の水素同位体挙動のモデルには、材料内への水素同位体原子の注入 (生成)、水素同位体原子の拡散、捕獲サイトへの捕獲、捕獲サイトからの脱離、および材料表面での水素同位体原子の再結合と真空中への脱離を含む系を考える必要がある。

### 3.3 材料中における水素同位体の拡散

材料中に溶解した水素同位体原子“s”の拡散については、イオン注入による水素同位体原子の生成、および捕獲サイトでの水素同位体原子の減少の項を拡散方程式に加えて、次式で表される[1,2]。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\nabla \cdot J_s + S_s - \sum_k \frac{\partial C_s^{tk}}{\partial t} \quad (3.1)$$

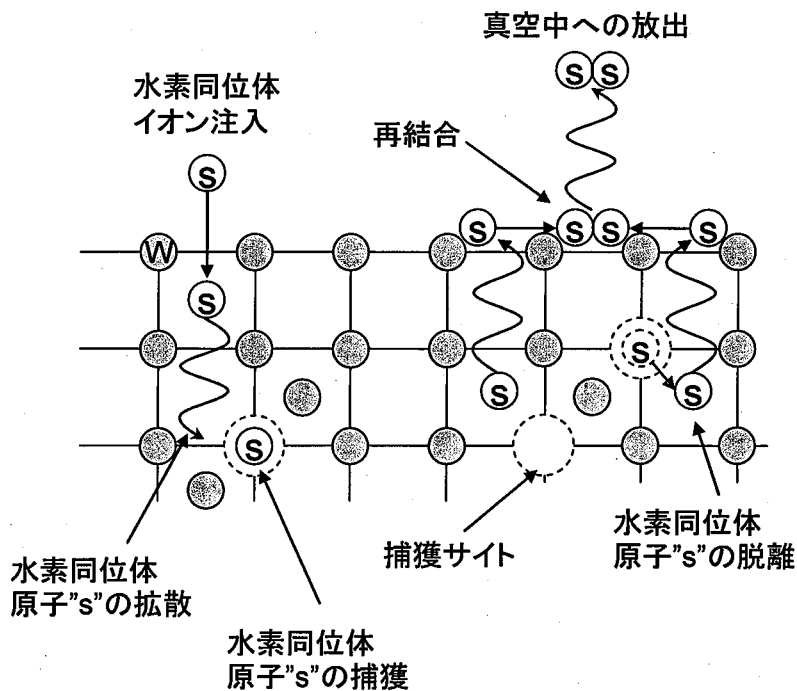


図 3.1 水素同位体原子の拡散および捕獲・脱離のモデル

$C_s$ : 材料内の拡散粒子“s”の密度

$J_s$ : 拡散粒子“s”の拡散粒子束

$S_s$ : 材料中での拡散粒子“s”の生成率

$C_s^k$ : 捕獲サイト“k”に捕獲された拡散粒子“s”の密度

一般に、材料中での水素同位体は電位勾配や磁場勾配による拡散は小さく、材料の温度勾配や材料中での水素同位体の密度勾配で拡散が決まると考えられている。したがって TMAP7 では、材料中での水素同位体原子の拡散は、材料の温度勾配や材料中での水素同位体の密度勾配のみが考慮されている。そのため、水素同位体原子“s”の拡散粒子束は、温度勾配  $dT/dx$  および水素同位体原子の密度勾配  $dC_s/dx$  を用いて、次式で表わされる。

$$\nabla \cdot J_s = \frac{d}{dx} \left[ -D_s \left( \frac{dC_s}{dx} + C_s \frac{Q^*}{kT^2} \frac{dT}{dx} \right) \right] \quad (3.2)$$

$D_s$ : 拡散粒子“s”の拡散係数

$Q^*$ : 輸送熱

$T$ : 材料中のある場所での温度 [K]

### 3.4 材料中での水素同位体原子の捕獲および脱離

材料中の水素同位体原子“s”の拡散は、図 3.1 や式 (3.1) で示したように、捕獲サイトへの捕獲や捕獲サイトからの脱離など、材料中に存在する捕獲サイトの影響を受ける。ここ

で捕獲サイトとは、水素同位体原子がある場所から異なる場所へ移動するために必要なエネルギーが、水素同位体原子が材料中を拡散するために必要なエネルギーよりも大きな場所と定義する。捕獲サイトは材料中の不純物や冷間加工などによって導入される結晶格子の歪みや欠陥、エネルギーを持ったイオンや中性子の入射により形成される照射損傷などがあげられる。“k”番目の捕獲サイトにおける水素同位体原子“s”の密度を $C_s^{t_k}$ とすると、この密度の時間変化 $\partial C_s^{t_k} / \partial t$ は次式で表される。

$$\frac{\partial C_s^{t_k}}{\partial t} = \frac{\alpha_{t_s} C_{t_k}^e}{N} C_s - (\alpha_{r_k} + \nu_s) C_s^{t_k} \quad (3.3)$$

$C_{t_k}^e$ : “k”番目の捕獲サイトのうち空の捕獲サイトの密度  
 $\alpha_{t_s}$ : 水素同位体原子“s”が捕獲サイトに捕獲する割合  
 $\alpha_{r_k}$ : 水素同位体原子“s”が捕獲サイトから脱離する割合  
 $N$ : 材料の固体密度 [atom/m<sup>3</sup>]

ここで、水素同位体原子を捕獲していない空の捕獲サイトの密度は次式で表される。

$$C_{t_k}^e = C_{t_k}^o - \sum_s C_s^{t_k} \quad (3.4)$$

$C_{t_k}^o$ : 捕獲サイト“k”の全密度

水素同位体原子“s”が捕獲サイトに捕獲される割合 $\alpha_{t_s}$ 、および捕獲サイトから脱離する割合 $\alpha_{r_k}$ は以下のように表される。

$$\alpha_{t_s} = \frac{D_s}{\lambda^2} \quad (3.5)$$

$$\alpha_{r_k} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{t_k}}{kT}\right) \quad (3.6)$$

$\lambda$ : 格子定数 [m]

$\nu_0$ : デバイ周波数( $\sim 10^{13}$  [s<sup>-1</sup>])

$E_{t_k}$ : 捕獲サイト“k”の捕獲エネルギー [eV]

$k$ : はボルツマン定数 ( $8.625 \times 10^{-5}$  [eV/K])

$T$ : 温度 [K]

式 (3.5) からわかるように、捕獲サイトにおける水素同位体原子“s”の捕獲割合は、同じ材料であれば水素同位体原子の拡散速度 $D_s$ にのみ依存する。したがって、軽水素に比べてより重い重水素やトリチウムは拡散速度が遅くなるため、重水素やトリチウムは軽水素に比べて捕獲サイトへの捕獲割合は小さくなる。一方、式 (3.6) からわかるように、捕獲サイトから水素同位体原子“s”が脱離する割合は、捕獲エネルギーと材料温度にのみ依存し、捕獲された粒子には依存しない。したがって、捕獲エネルギーと材料温度が同じであれば、

軽水素、重水素、トリチウム間で捕獲サイトから脱離する割合は同じである。

### 3.5 材料表面での水素同位体粒子の振る舞い

空間中の水素同位体分子が材料表面から内部へ拡散するためには、水素同位体分子は材料表面で原子状態へ解離する。一方、材料内部を拡散し材料表面まで到達した水素同位体原子は、試料表面で別の水素同位体原子と再結合し空間中へ放出される。一般に、清浄な金属材料表面であれば、材料表面への水素同位体分子の化学吸着はないと考えられている。したがって、金属材料表面での水素同位体粒子の解離や再結合は準平衡状態にあるとみなすことができ、この解離や再結合の割合は解離定数および再結合定数で決まると考えてよい。

材料表面において、空間中の水素同位体分子と材料内部の水素同位体原子の振る舞いが解離と再結合で関係付けられる場合、空間中から材料表面へ来る水素同位体原子“s”の粒子束  $J_s$  は次式で与えられる。

$$J_s = \sum_{m=1}^k a_{m_s} J_m \quad (3.7)$$

$a_{m_s}$ : 水素同位体分子“m”を構成する原子“s”の数

$J_m$ : 水素同位体分子“m”の粒子束

また、水素同位体分子“m”の粒子束  $J_m$  は次式で与えられる。

$$J_m = K_{d_m} P_m - \sum_{i,j} K_{r_m} C_i C_j \quad (3.8)$$

$K_{d_m}$ : 材料表面での水素同位体分子“m”の解離定数

$P_m$ : 材料表面での水素同位体分子“m”の分圧

$K_{r_m}$ : 水素同位体分子“m”の再結合定数

$C_i$ : 水素同位体原子“s”の表面密度

$C_j$ : 共役原子“j”の表面密度

ここで、式 (3.8) の総和は、水素同位体原子“s”とその共役原子“j”について、分子“m”を形成する反応すべてを含む。

固体表面での水素同位体原子“s”に対する粒子の保存から、

$$\sum_i a_{m_s} (P_{m_i} K_{d_{m_i}} - K_{r_{m_i}} C_s C_j) + D_s \left( \nabla C_s + C_s \frac{Q_s^*}{kT^2} \nabla T \right) + \sum_j \frac{C_s C_j D_s}{N\lambda} + C_s \lambda \nu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) = 0 \quad (3.9)$$

$C_s, C_j$ : 水素同位体原子“s”, “j”の表面での密度

$D_s$ : 表面付近での水素同位体原子“s”の拡散係数

$Q_s^*$ : 材料中の水素同位体原子“s”の輸送熱

$E_b$ : 水素同位体分子が解離するためのエネルギー

と表される。左辺第一項の括弧内は、材料表面への水素同位体分子“m”の正味の粒子束を表し、総和は水素同位体原子“s”を持つすべての水素同位体分子“m”を意味する。第二項の括弧内は、材料内部から表面へ拡散する水素同位体原子の粒子束である。第三項は、水素同位体原子“s”が共役原子“j”と結合して水素同位体分子になる割合を表す。最終項は、水素同位体分子が解離して水素同位体原子“s”になる割合である。

### 3.6 シミュレーションに必要な変数

上述のように、材料内部における水素同位体の拡散をシミュレーションするためには、対象とする材料における水素同位体粒子の拡散係数、再結合定数および解離定数が必要である。本節では、タングステン材料における水素同位体粒子に関して、これまで報告されている係数を紹介し、本研究で用いた係数について述べる。

#### 3.6.1 拡散係数

タングステン中の軽水素および重水素の拡散係数については、さまざまな報告例がある[3-6]。Frauenfelder は、600 Torr の  $H_2$  ガスを満たした容器に 99.95 wt.% の多結晶タングステンを封入し、試料温度を 1120-2080 K の範囲で昇温させて  $H_2$  ガスを吸蔵させた。その後試料を冷却し、試料からの  $H_2$  ガスの放出量を測定することで、各温度における軽水素の拡散速度の温度依存性を調べた[3]。Zakharov らは、900-1060 K の狭い温度範囲において、99.9 wt.% のタングステンを用いて透過実験を行い、軽水素の拡散速度を測定した[4]。Garcia-Rosales らは多結晶タングステンに 100 eV の重水素イオンを試料温度 300 K で照射した。その後、試料温度を 300 K で一定に保った場合、および試料温度を 5 K/s の速度で変化させた場合における重水素の放出挙動を測定した。そして、注入された重水素原子の捕獲、捕獲されている重水素原子の熱脱離、およびイオン照射による脱離を考慮した解析モデルを構成し、複数の変数を変化させて二種類の実験結果をフィッティングすることで重水素の拡散係数を求めた[5]。Franzen らも同様に、Alimov らによって測定された重水素イオン照射後の単結晶および 95 at.% の多結晶タングステンからの重水素放出挙動を、複数の変数からなる解析モデルを用いてフィッティングすることで、重水素の拡散係数を求めた[6,7]。

これらの拡散係数の中で、本研究では Frauenfelder によって実験的に求められた軽水素の拡散係数を用いた。Frauenfelder が行った実験は、タングステン中に存在する捕獲サイトの影響を排除するため、1120 K 以上の高温領域で拡散係数の測定を行った。したがって、Frauenfelder により測定された拡散係数は理想的な拡散係数に最も近いといえる。

Frauenfelder の拡散係数は  $H_2$  ガスを用いて測定された結果であるため、重水素の拡散係数へ変換する必要がある。Wert と Zener の理論によれば、拡散係数の前項は

$$D_i / D_j = \sqrt{m_j / m_i} \quad (3.10)$$

の関係がある[8]。ここで、 $i$  および  $j$  は、例えば軽水素および重水素などの異なる同位体である。したがって、Frauenfelder によって求められた軽水素の拡散係数を重水素の拡散係数へと変換すると、

$$D_0 = 2.9 \times 10^{-7} \exp(-0.39 \text{eV} / kT) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (3.11)$$

となる。ここで、 $k$  はボルツマン定数 ( $8.625 \times 10^{-5} \text{ [eV/J]}$ ) であり、 $T$  は温度 [K] である。

### 3.6.2 再結合定数

タングステン表面における重水素の再結合定数に関してもさまざまな報告例がある[5,6,9,10]。Garcia-Rosales や Franzen らは拡散係数と同様に、複数の変数を用いた解析モデルを実験結果にフィッティングすることで求めた[5,6]。Anderl らは 99.95 wt.% のタングステンに対して、690-825 K の範囲で試料温度を変化させて 1 keV の重水素イオンを照射した。このとき、試料背面からの重水素の透過測定を行うことで、タングステン表面における重水素の再結合定数を求めた[9]。Macaulay-Newcombe らは単結晶タングステンに試料温度 300 K で重水素イオンを照射し、TDS を用いて試料からの重水素の放出特性を測定した。そして、TMAP4 シミュレーションコードを用いて実験結果をシミュレーションし、シミュレーション結果が実験結果と合うように再結合定数を決定した[10]。照射後の試料内には複数の捕獲サイトが存在する可能性があるが、単一の捕獲サイトと捕獲エネルギーのみが存在すると仮定してシミュレーションを行っている。

これらの再結合係数係数の中で、本研究では Anderl らによって求められた再結合係数

$$K_r = 3.2 \times 10^{-15} \exp(-1.16 \text{eV} / kT) \quad [\text{s}^{-1}] \quad (3.12)$$

を用いた。この値は、実験結果を基に求められたものであり、他の再結合定数とは異なり仮定を導入せずに求めたものである。

### 3.6.3 解離定数

タングステン表面での水素同位体分子の解離定数については、再結合定数と溶解定数を用いて計算から求められる。タングステン表面での重水素分子の粒子束が  $J_D = 0$  である平衡状態であるとする、

$$J_D = K_d P - K_r C_D^2 = 0 \quad (3.13)$$

$K_d$ : 解離定数

$P$ : 重水素の圧力

$K_r$ : 再結合定数

$C_D$ : 重水素原子の密度

となる。Sieverts 則から重水素原子の密度  $C_D$  は

$$C_D = S\sqrt{P} \quad (3.14)$$

$S$ : 溶解定数

と表される。ここで、Frauenfelder の溶解定数

$$S = 9.3 \times 10^{-3} \exp(-1.04\text{eV}/kT) \left[ (\text{H}/\text{W}) \text{atm}^{1/2} \right] \quad (3.15)$$

を用いると、解離定数

$$K_d = K_r S^2 = 1.09 \times 10^{34} \exp(-3.24\text{eV}/kT) \left[ \text{s}^{-1} \right] \quad (3.16)$$

が求められる。

### 3.7 まとめ

本章では、材料中の水素同位体の拡散および捕獲サイトへの捕獲と捕獲サイトからの脱離について説明した。その後 TMAP7 でシミュレーションを行うために必要な係数について、これまでの報告例を紹介し、本研究で用いた値を示した。

材料に入射された水素同位体イオンは、原子の状態材料中の格子間を拡散する。この拡散は、材料の温度勾配や材料内部の水素同位体の密度勾配で発生する。拡散途中に原子空孔などの捕獲サイトが存在すれば、水素同位体原子は捕獲サイトに捕獲される。水素同位体原子は材料の熱などによりエネルギーを受け取る。捕獲サイトに捕獲された水素同位体が捕獲エネルギーよりも大きなエネルギーを受け取った場合には、水素同位体は捕獲サイトから脱離し再び格子間を拡散する。材料表面まで拡散してきた水素同位体原子は、表面で他の水素同位体原子と再結合し、空間中へ放出される。

TMAP7 によるシミュレーションを行うために必要な係数については、これまでの報告例の中から選択した。重水素の拡散係数については、Frauenfelder によって求められた軽水素の拡散係数を、Wert と Zener の理論を用いて重水素の拡散係数へと変換した値を用いた。重水素の再結合定数は、Anderl らによって実験的に求められた値を使用した。重水素の解離定数は、再結合定数および Frauenfelder によって求められた溶解定数を用いて求めた。

### 参考文献

- [1] G.R. Longhurst, "TMAP7: Tritium Migration Analysis Program", User Manual, Idaho National Laboratory, INEEL/EXT-04-02352, (2006).
- [2] A. McNabb and P.K. Foster, "On the rate of loss of hydrogen from cylinders of iron and steel", Trans.Met. Soc. AIME **227** (1963) 618.
- [3] R. Frauenfelder, "Solution and diffusion of hydrogen in tungsten" J. Vac. Sci. Technol. **6** (1969) 388.

- [4] A. P. Zakharov, V. M. Sharapov, E. I. Evko, *Fiz. Khim. Mekh. Mater* **9(2)** (1973) 29.
- [5] C. Garcia-Rosales, P. Franzen, H. Plank, J. Roth, and E. Gauthier, "Re-emission and thermal desorption of deuterium from plasma sprayed tungsten coatings for application in ASDEX-upgrade", *J. Nucl. Mater.* **233-237** (1996) 803.
- [6] V. Kh. Alimov, B. M. U. Scherzer, "Deuterium retention and re-emission from tungsten materials", *J. Nucl. Mater.* **240** (1996) 75.
- [7] P. Franzen, C. Garcia-Rosales, H. Plank, and V. Kh. Alimov, "Hydrogen trapping in and release from tungsten: Modeling and comparison with graphite with regard to its use as fusion reactor material" *J. Nucl. Mater.* **241-243** (1997) 1082.
- [8] C. Wert and C. Zener, "Interstitial atomic diffusion coefficients" *Phys. Rev.* **76** (1949) 1169.
- [9] R. A. Anderl, D. F. Holland, G. R. Longhurst, R. J. Pawelko, C. L. Trybus and C. H. Sellers, "Deuterium transport and trapping in polycrystalline tungsten" *Fusion Technol.* **21** (1992) 745.
- [10] R.G. Macaulay-Newcombe, A.A. Haasz, M. Poon, J.W. Davis, in: A. Hassanein (Ed.), *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Isotope Recycling in Plasma Facing Materials in Fusion Reactors*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 54, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2002) 145.



## 第4章 実験装置およびタングステン試料

### 4.1 はじめに

本研究では、タングステン内部に照射損傷を形成するため、日本原子力研究開発機構の MeV 級イオン源試験装置を用いて、高エネルギーの水素負イオンビームを照射した。その後、定常高粒子束イオンビーム装置を用いて低エネルギーの水素・炭素混合イオンビームまたは重水素イオンビームを照射し、照射損傷が後照射する水素同位体へおよぼす影響を調べた。本章では、MeV 級イオン源試験装置について、装置構成と負イオンビームの粒子束の評価方法を述べる。その後、損傷量の評価方法を説明し、実際の照射でタングステン内部に形成された照射損傷の分布を示す。定常高粒子束イオンビーム装置についても、装置構成、水素・炭素混合イオンビームおよび重水素・炭素混合イオンビームに含まれる粒子成分の評価方法、およびイオンビームの粒子束の評価方法について説明する。重水素・炭素混合イオンビームについては、粒子成分評価のために必要となる中性化断面積の測定方法を説明し、その測定結果について述べる。最後に、本研究で使用したタングステン試料の特性についても述べる。

### 4.2 MeV 級イオン源試験装置

図 4.1 に MeV 級イオン源試験装置 (MeV Test Facility: MTF) の概略図を示す。本装置は、ITER 用の中性粒子ビーム加熱試験のために開発された装置であり、高エネルギーの水素負イオンビームを引き出すことができる。[1,2]。次項から、装置構成および粒子束の評価方法を説明する。

#### 4.2.1 装置構成

イオン源は直径 34 cm、長さ 34 cm の蒲鋒型である。Hイオンは、イオン源内に設置された 8 本のタングステンフィラメント(カソード)とチャンバー(アノード)間で発生する、アーク放電を用いて生成している。イオン源の周囲には、14 本の  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  永久磁石が取り付けられており、これらの磁石が形成するカスプ磁場により生成したプラズマを閉じ込めている。イオン源の上部には、低ガス圧での水素負イオンの生成効率を上げるために、セシウムオープンが取り付けられている。本研究では、ビーム中の酸素を減少させるために、このセシウムオープンを使用した。生成された Hイオンはプラズマ電極(Plasma Grid: PG)と引き出し電極(Extraction Grid: EXG)間の電位差で引き出される。引き出し電極の下部には電子抑制電極(Electron Supression Grid: ESG)が設置されており、電子抑制電極は引き出し電極と電気的に接続されている。引き出された Hイオンは 4 枚の加速電極(A1G-A4G)と接地電極(Ground Grid: GRG)間の電位差で加速される。それぞれの加速電極は、繊維強化プラスチック

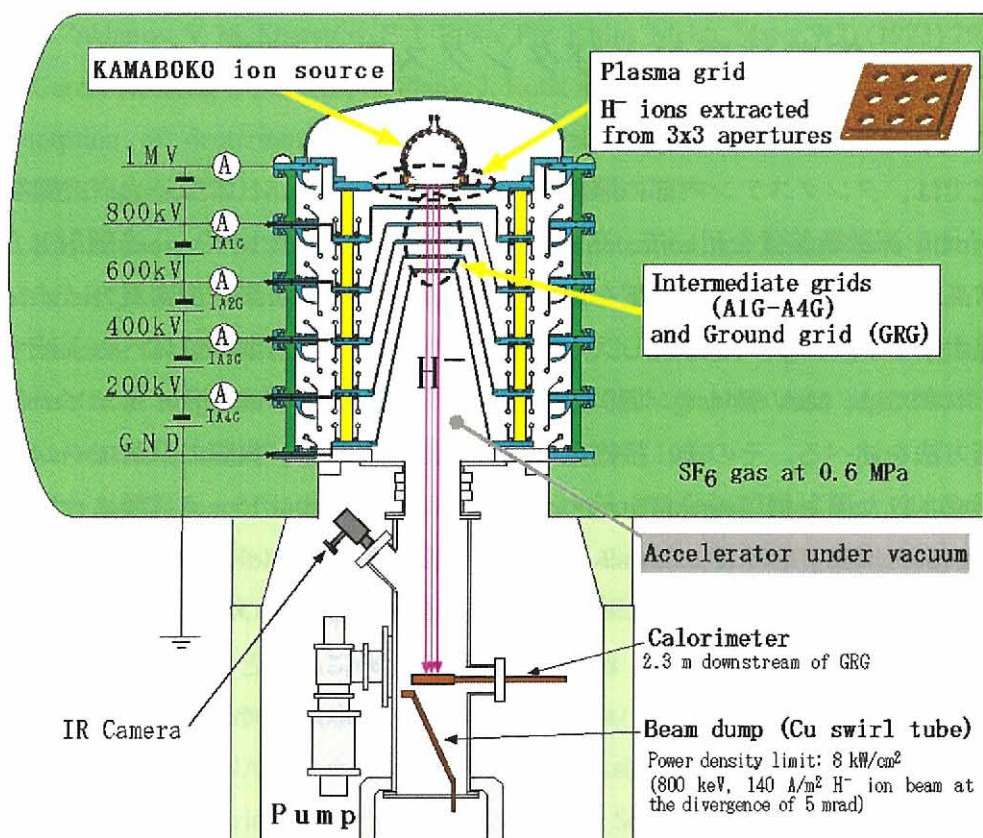


図 4.1 MeV 級イオン源試験装置(MTF)の概略図

ク (Faiber Reinforced Plastic: FRP) を用いて絶縁されている。接地電極の下流 2.3 m の位置には、引き出された H<sup>-</sup> ビームの粒子束分布を測定するために、カロリメータが設置されている。接地電極とカロリメータの間には、カロリメータの温度分布を測定するための放射温度計が取り付けられている。加速電源にはコッククロフト・ワルトン型高電圧発生回路を使用し、200 kV ごとに加速電極が接続されており、最大で 1 MeV まで H<sup>-</sup> イオンを加速することができる。イオン源、加速管および加速電源は SF<sub>6</sub> ガスを用いて絶縁している。

タンゲステン試料は、銅プレート(180 × 180 × 3 mm)の試料ホルダーを用いてカロリメータに取り付けた。タンゲステンと試料ホルダーとの熱伝導を向上させるため、タンゲステンと試料ホルダーの間にはグラファイトシートを挿入した。

#### 4.2.2 粒子束の評価方法

MTFのH<sup>-</sup> イオンビームの粒子束分布は、カロリメータで測定した上昇温度の分布と粒子束分布が同じであるとして求めた。まず、カロリメータと熱的に絶縁させたステンレス板に負イオンビームを照射し、このステンレス板の温度分布を赤外放射温度計で測定した。その後、カロリメータを用いて負イオン電流を測定した。測定した温度分布に対し

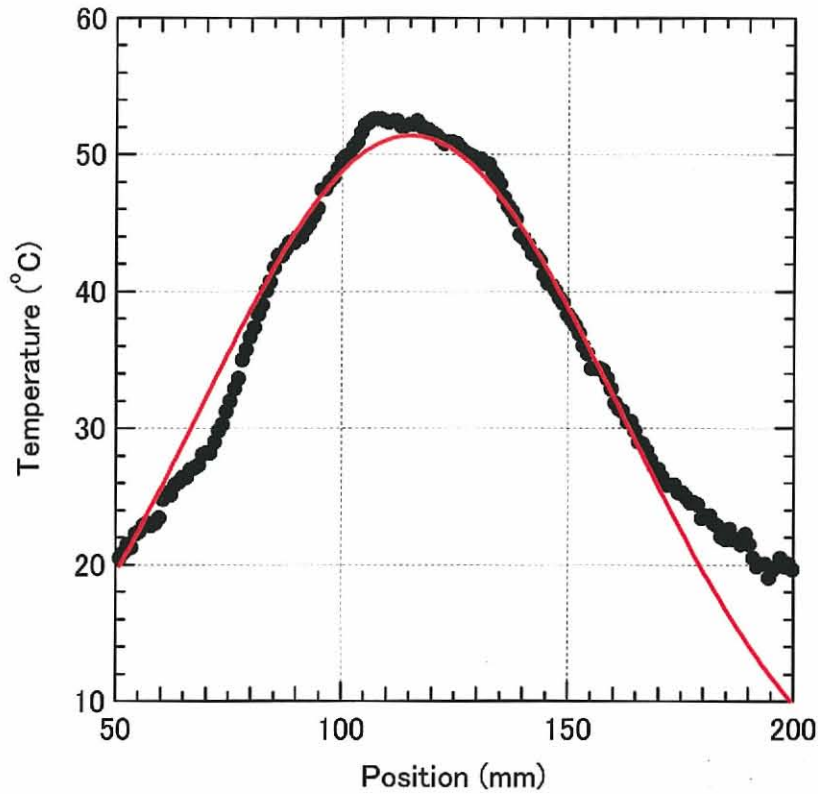


図 4.2 カロリーメータで測定した温度分布とそのガウスフィッティング

てガウス分布を用いてフィッティングし、ガウスフィッティングの $1/e$ 幅から次式を用いてHイオンの電流密度(ピーク値)を求めた。

$$A\pi\sigma^2 = I_{H^-} \quad (4.1)$$

$A$ : 電流密度(ピーク値) [ $A/m^2$ ]

$\sigma$ : ガウス分布の $1/e$ 幅 [m]

$I_{H^-}$ : カロリーメータで測定した負イオン電流 [A]

電流密度 $A$ を電荷素量 $e$ で割ることにより、Hイオンの粒子束(ピーク値)が求められる。図 4.2 にカロリーメータ中央部分の温度分布とそのガウスフィッティングを行った結果を示す。このときのガウスフィッティングの $1/e$ 幅は $46.7\text{ mm}$ であった。また、カロリーメータで測定したHイオンの電流は $17.0\text{ mA}$ であった。これらの値から、ピーク位置におけるHイオンビームの粒子束は、式 (4.1) を用いて

$$\Phi_{H^-} = \frac{17.0 \times 10^{-3}}{\pi(46.7 \times 10^{-3}) \times 1.6 \times 10^{-19}} = 1.6 \times 10^{19} \text{ [H}^-/\text{m}^2\text{]} \quad (4.2)$$

と求められる。

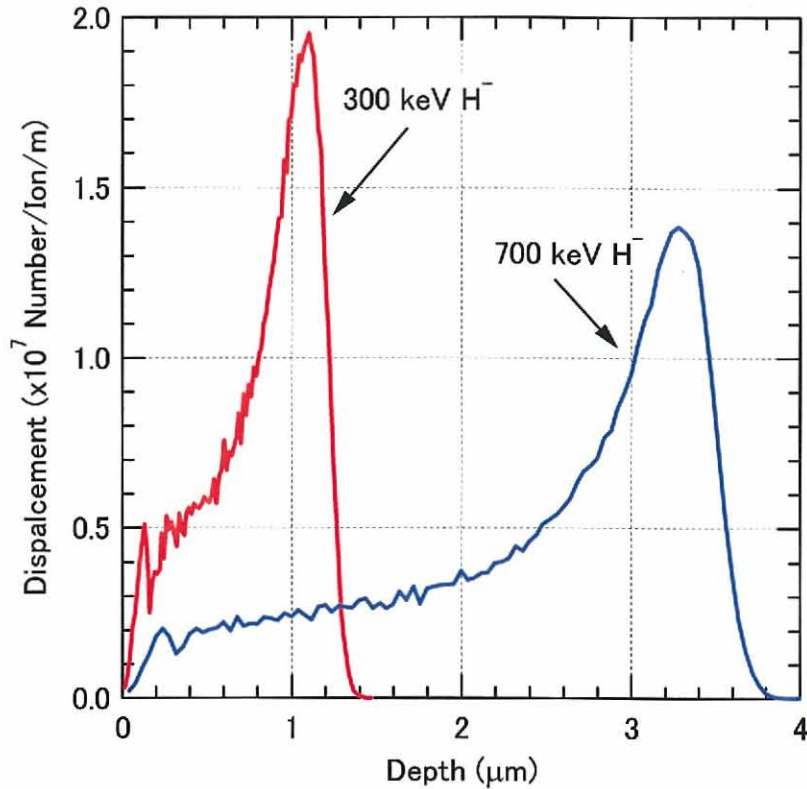


図 4.3 入射粒子 1 個あたりのタングステン内部のはじき出し損傷分布

#### 4.3 タングステンの照射損傷量の評価方法

本研究では、照射損傷の形成には 300 keV H<sup>-</sup>および 700 keV H<sup>-</sup>イオンビームを用いた。この H<sup>-</sup>イオンビームによりタングステンに形成される照射損傷の分布は、TRIM コード[3]を用いて評価した。図 4.3 に TRIM-88 で計算した 300 keV H<sup>-</sup>および 700 keV H<sup>-</sup>の照射により形成されるタングステン内部のはじき出し損傷分布を示す。タングステン原子のはじき出しエネルギーは 38 eV とした[4]。H<sup>-</sup>イオンの入射角度は、タングステンに対して垂直である。図 4.4 に示すように損傷分布は深さ方向に一様ではなく、イオンビームの飛程付近で照射損傷が最も多い分布となる。したがって、本研究では照射損傷量はピークの値で定義した。すなわち、300 keV H<sup>-</sup>の場合には深さ~1.1 μm、700 keV H<sup>-</sup>の場合には深さ~3.3 μm の位置の値で定義した。図 4.3 より、入射粒子 1 個当たり、300 keV H<sup>-</sup>の場合には深さ約~1.1 μm の位置に~1.95×10<sup>7</sup> m<sup>-1</sup>のはじき出し損傷が形成され、700 keV H<sup>-</sup>の場合には深さ約~3.3 μm の位置に~1.38×10<sup>7</sup> m<sup>-1</sup>のはじき出し損傷が形成されることになる。したがって、タングステンの原子密度を 6.29 × 10<sup>28</sup> m<sup>-3</sup>とすると、イオンのエネルギーが 300 keV の場合、深さ~1.1 μm に~1 dpa の損傷量を与えるための照射量は

$$\Phi_{300keVH^-} = \frac{6.29 \times 10^{28}}{1.95 \times 10^7} = 3.23 \times 10^{21} \quad [H^-/m^2] \quad (4.3)$$

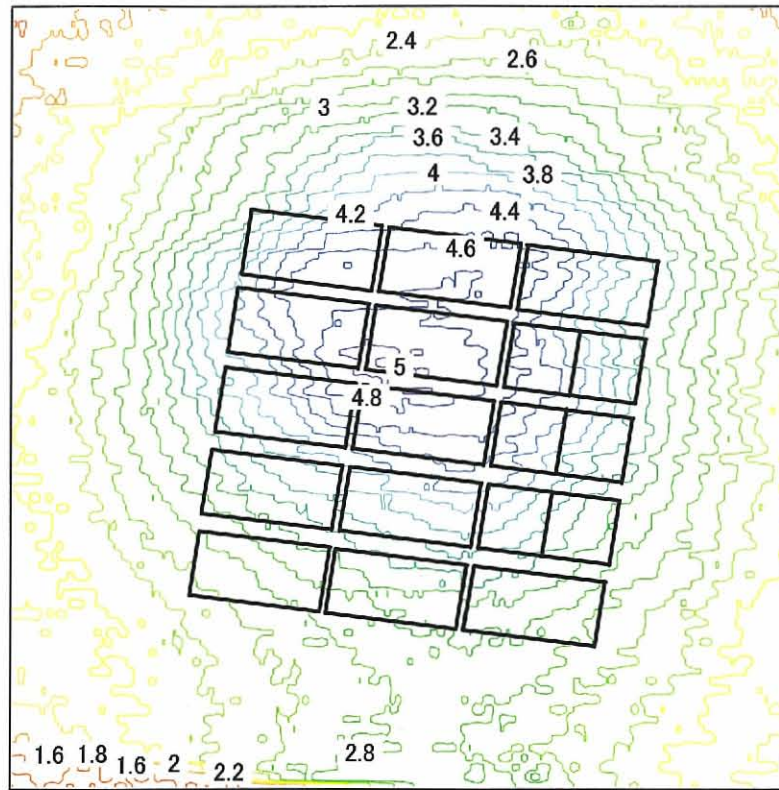


図 4.4 300 keV Hで形成された深さ~1.1 μm における損傷量

と求められる。また、イオンのエネルギーが 700 keV の場合、深さ~3.3 μm に~1 dpa の損傷量を与えるための照射量は

$$\Phi_{700\text{keVH}^-} = \frac{6.29 \times 10^{28}}{1.38 \times 10^7} = 4.56 \times 10^{21} \quad [\text{H}^-/\text{m}^2] \quad (4.4)$$

と求められる。ここで、dpa(Displacement Per Atom)とは損傷量の単位であり、ある領域内のすべてのタングステン原子が平均 1 回ずつはじき出された場合を 1 dpa と定義する。上述の計算を基に、300 keV Hで形成された深さ~1.1 μm における損傷量を求めた。その結果を図 4.4 に示す。このときの Hイオンの照射量は最大~ $1.6 \times 10^{22}$  H/m<sup>2</sup>であった。矩形の黒い線がタングステンの位置を示す。図 4.4 に示すように、タングステンには~2.4-5.0 dpa の照射損傷が形成されたことがわかる。

#### 4.4 定常高粒子束イオンビーム装置

図 4.5 に定常高粒子束イオンビーム装置 (High Flux Irradiation Test device: HiFIT) の概略図を示す。本装置は、核融合炉における周辺プラズマが材料におよぼす影響を実験的に評価するために開発された、混合イオンビーム照射装置である[5-8]。本装置は、水素・炭素、水素・炭素・ヘリウムなど2種類以上のイオンビームを同時に照射できること、および $10^{20}$

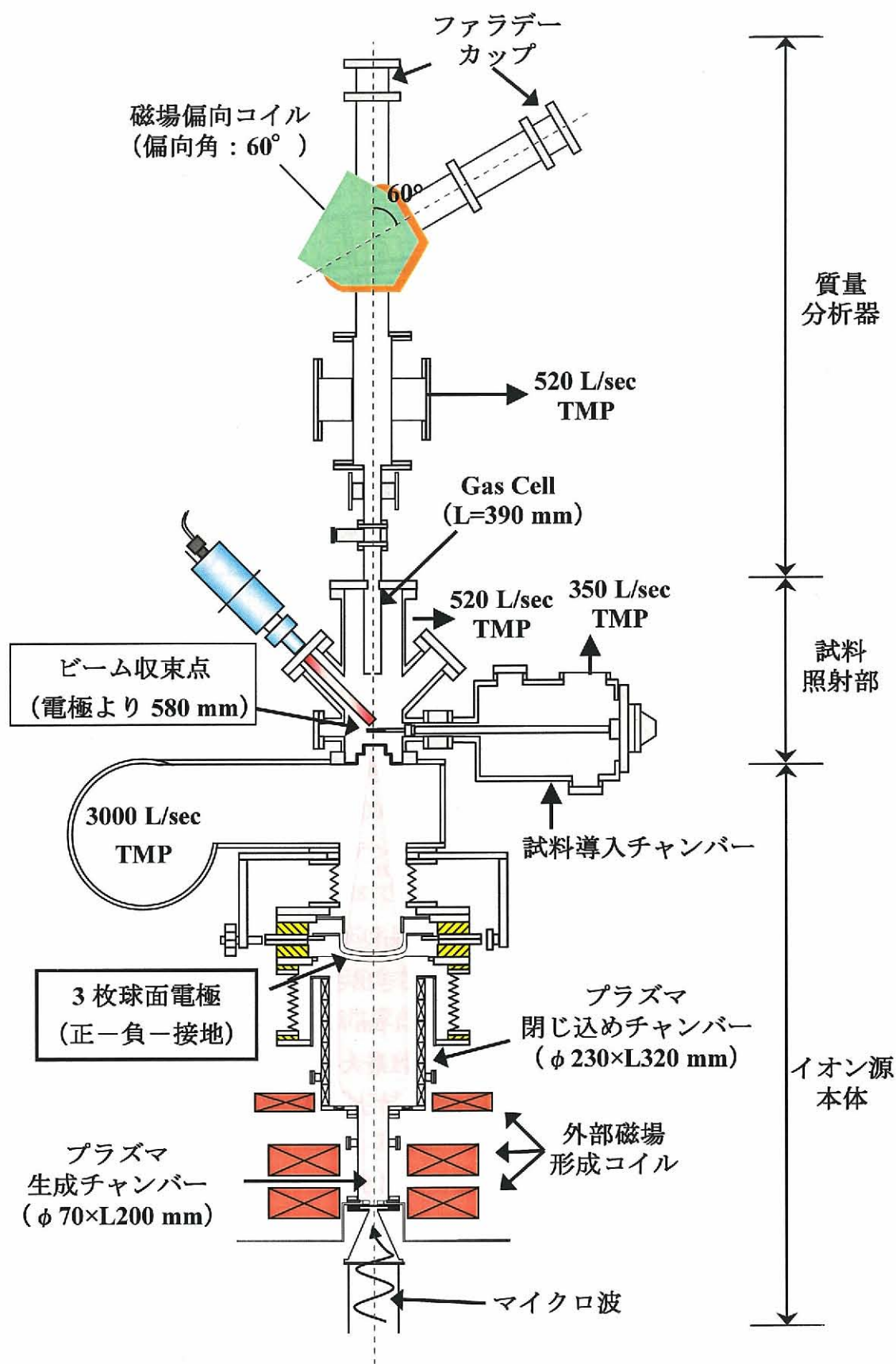


図 4.5 定常高粒子束イオンビーム装置(HiFIT)概略図

$m^2s^{-1}$ オーダーの粒子束が得られるという特徴を持つ。本装置は大きく分けて、イオン源、三枚球面電極、ビーム輸送部、試料照射部、質量分析器、試料導入チャンバーで構成されている。次項よりHiFITの各部分について詳細に説明する。

#### 4.4.1 イオン源

イオン源は、マイクロ波導入部、プラズマ生成チャンバー ( $\phi 70 \times L200 \text{ cm}^3$ )、外部磁場形成コイル、拡散チャンバー ( $\phi 240 \times L320 \text{ cm}^3$ ) で構成されている。マイクロ波導入部は、マグネトロン型マイクロ波発振器、アイソレータ、E-H 整合器、絶縁導波管 (耐圧: 20 kV)、テーパ導波管、石英窓 ( $\phi 70 \times '8 \text{ mm}$ ) で構成されている。石英窓とプラズマ生成チャンバーの間には、矩形の穴 ( $10 \times 65 \times '1 \text{ mm}$ ) が開いた水冷式の銅製のフランジおよびステンレス製のガス導入用のフランジが接続されている。ガス導入用フランジには、2種類のガスを独立して制御できるように、2本のガスラインが接続されている。

マグネトロン型マイクロ波発振器にて発振されたマイクロ波 (2.45 GHz) は、導波管を伝搬し石英窓を透過後、プラズマ生成チャンバーへ導入される。低ガス圧下で放電が可能であり、また高密度のプラズマが生成可能という理由から、マイクロ波導入窓付近から放電ガスを導入している。プラズマ生成チャンバーへは、微小流量の調節が可能なニードルバルブを2個直列に接続して、ガスの導入を行った。

プラズマ生成チャンバーおよび拡散チャンバーでは、それぞれ2個および1個の外部磁場形成コイルを用いて軸方向の磁場を印加している (マイクロ波導入側から順にコイル1、2、3とする)。図 4.6 に典型的な磁場配位分布を示す。コイル1、2には最大200 Aの電流を流す

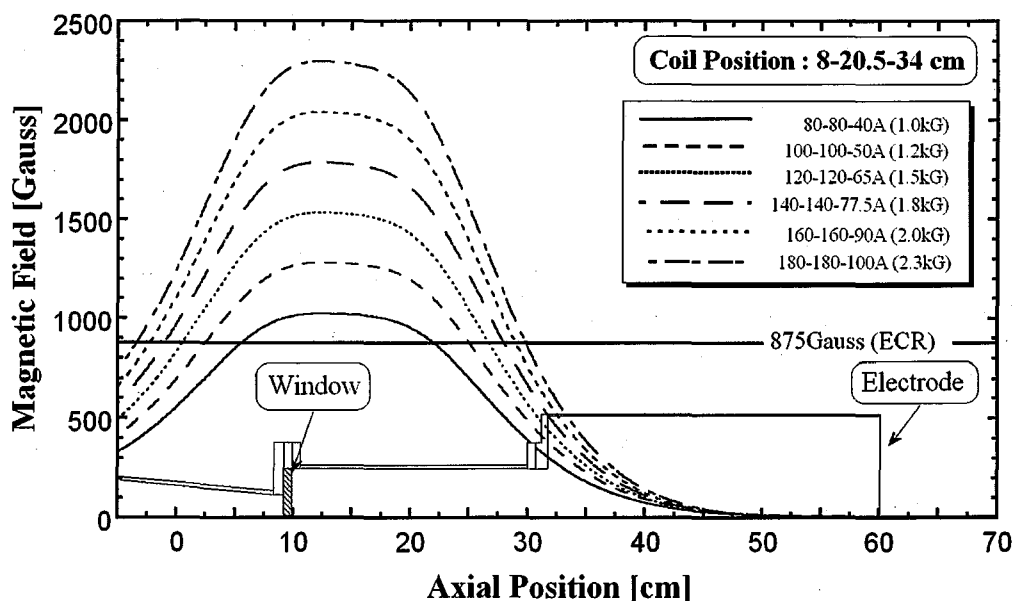


図 4.6 HiFIT のイオン源における典型的な磁場配位

ことができ、コイル3には最大100 Aの電流を流すことができる。コイル1、およびコイル2に200 Aの電流を流した場合には、生成チャンバー内部に最大2.4 kGの磁場が軸方向に印加することができる。それぞれのコイルは軸方向に動かすことができ、コイルの位置およびコイルの電流を調整することで、磁場強度や磁場配位を変化させることができる。コイル3には、コイル1およびコイル2とは逆方向の磁場を印加している。したがって、コイル1およびコイル2による拡散チャンバーでの磁場の影響をコイル3によって軽減し、拡散チャンバー内で径方向に一様な密度のプラズマを生成することができる。

### 4.4.2 三枚球面電極

拡散チャンバー内で径方向に一様となったプラズマからイオンビームを引き出すため、本装置では3枚の多孔球面電極を使用している。照射実験の目的から、高粒子束のイオンビームを引き出す必要がある。しかし、単孔で孔の面積を拡大しただけでは、アスペクト比 ( $2a/b$ ,  $a$ : 孔の半径,  $b$ : 電極の厚さ) が大きくなるため、電極自体と孔の中心間で電位差が生じ、ビームの収束に適した光学系を維持することができない。そのため、電極を多孔にして実効的な孔の面積を拡大し、高粒子束のイオンビームを引き出している。また、電極自体を球面にすることにより、イオンビームを幾何学的に収束させ、収束性の高いイオンビームを実現している。3枚の電極を支えるフランジには微調整機構が取り付けられており、3枚の電極を上下および左右に回転させることが可能である (最大振れ角:  $\pm 2.0^\circ$ )。これによりイオンビームの焦点位置を1 mmの精度で調整することができる。

多孔球面電極は3枚から構成されており、プラズマ生成チャンバー側から正電極、負電極、接地電極となっている。材質には正電極にモリブデンを使用し、負電極と接地電極に無酸素銅を使用している。各電極は全て、曲率半径は60 cm、電極孔数は638個、電極孔直径は4.2 mm (straight 孔)、電極厚さは2.0 mmである。また電極間の距離は、正 - 負電極間は2.0 mm、負 - 接地電極間は1.3 mmであり、透過率は50%である。引き出すイオンビームのエネルギーは正電極と接地電極との電位差  $V_{acc}$  (加速電圧) で決まる。低エネルギーのイオンビームを引き出す場合、加速電圧を低くするだけでは引き出し電流も同時に低くなり、高粒子束のイオンビームを引き出すことができない。そこで、正電極と接地電極の間に負電極を設置し、接地電極に対して負の電位  $V_{dec}$  (減速電圧) を印加している。イオンは、正 - 負電極間で  $V = V_{acc} - V_{dec}$  の電圧で加速されたのち、負 - 接地電極間において  $V_{dec}$  の電圧で減速される。低エネルギーのイオンビームを引き出す場合、加速電圧  $V_{acc}$  を低くして減速電圧  $V_{dec}$  を高くすることにより、高粒子束のイオンビームが得られる。

### 4.4.3 ビーム輸送部

三枚球面電極から引き出されたイオンビームは、幾何学的に収束しながら照射位置へと



輸送される。イオンビームが最も高粒子束になる位置は球面電極の焦点である。焦点で試料を照射するためには、三枚球面電極と照射位置の間にある程度の距離（焦点距離）を確保する必要がある。しかし、イオンはその距離を移動する途中で輸送空間内の中性粒子と衝突し、荷電交換や解離を起こす。高粒子束でかつイオンビームの成分を一定に維持するためには、試料の照射位置およびイオンビームの輸送空間内を可能な限り高真空に保つことが重要である。

照射チャンバーおよび輸送空間内を高真空に保つためには、イオン源近くの下流側で大排気量のポンプを用いて排気を行うと効率が良い。しかし、輸送距離が焦点距離以上になると、ビームが発散へと向かい粒子束が減少する。そこで、ポンプは角型チャンバーの横に接続し、ある程度のガス排気速度を保ちつつイオンビームの輸送距離（電極 - 照射位置間）を短くしている。ポンプには磁気軸受け型ターボ分子ポンプ（島津製作所 TMP-3003 LM）を使用した。排気速度は、Heにおいては3000 L/sec、H<sub>2</sub>においては2400 L/secである。

装置の真空度及び導入ガスの圧力は、ビーム輸送部に取り付けてあるコンパクトフルゲージ（PFEIFFER VACUUM PKR251）と絶対圧型圧力トランスデューサ（mks タイプ627B）で測定した。装置の真空度は $\sim 10^{-7}$  Torrである。イオンビームの引き出し時には、加速電極に印加する高電圧がイオン源にも印加されるため、これらの真空計を取り付けることができない。そのため、電極のコンダクタンスを考慮しつつ、ビーム輸送部に取り付けた真空計を用いてイオン源内のガス圧を求めた[5]。イオン源内のガス圧 $P_1$ とビーム輸送部のガス圧 $P_2$ の関係は次のとおりである。H<sub>2</sub>ガスにおいては

$$P_1(\text{H}_2) = 2.2P_2(\text{H}_2) \quad (4.5)$$

であり、D<sub>2</sub>ガスにおいては

$$P_1(\text{D}_2) = 2.7P_2(\text{D}_2) \quad (4.6)$$

である。

#### 4.4.4 照射チャンバー

図 4.7 に照射チャンバー内の試料照射部を示す。引き出されたイオンビームは、照射チャンバーに入る所で $\phi 8$  mmのビームアパーチャーで径を絞っている。照射試料は試料ホルダーに固定され、照射チャンバー側面ポートに接続されている試料導入チャンバーから、R/L導入器を用いてイオンビームの焦点位置へ設置することが可能である。照射チャンバーの下部には、イオンビームの粒子束を測定するためのカロリメータが取り付けられており、直線導入器を用いてイオンビームの焦点位置への移動が可能である。照射チャンバーの上部には、直線導入器に接続された $\phi 5$  mmのビームアパーチャーが取り付けられている。これを用いることによりイオンビームの径をさらに絞り、試料の温度上昇を抑えることができる。試料の加熱は、試料背面に設置した赤外線加熱装置（株式会社サーモ理工 IR-2000

GV) で行った。これにより、真空中で不純物ガスを発生させることなく、試料の加熱が可能となる。照射チャンバーの下部には、520L/secのターボ分子ポンプ (株式会社大阪真空機器製作所 TH520) が取り付けられており、イオンビームの輸送空間と合わせて差動排気を行っている。

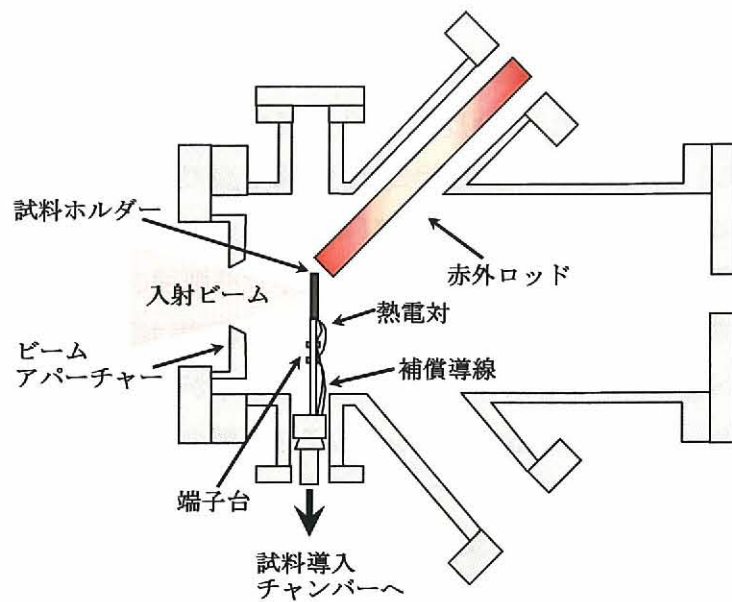


図 4.7 照射チャンバー内の試料照射部

#### 4.4.5 質量分析器

図 4.8 に偏向磁場走査型質量分析器の全体図を示す。

分析器本体は、ガスセル、偏向磁場走査部から構成されている。ガスセルは、 $\phi 38 \times L390$  mmの円筒形のチャンバーを使用している。ガスセルの途中にはゲートバルブが設置されており、イオンビームの照射部側と質量分析器側とを分離することができる。ガスセル内の真空度はB-Aゲージ (キヤノンアネルバ株式会社 UGD-1S) で測定し、導入ガスの圧力は絶対圧型圧カトランスデューサ (mks タイプ627B) で測定した。ガスセルへの中性ガスの導入には、ガス導入口からマスフ

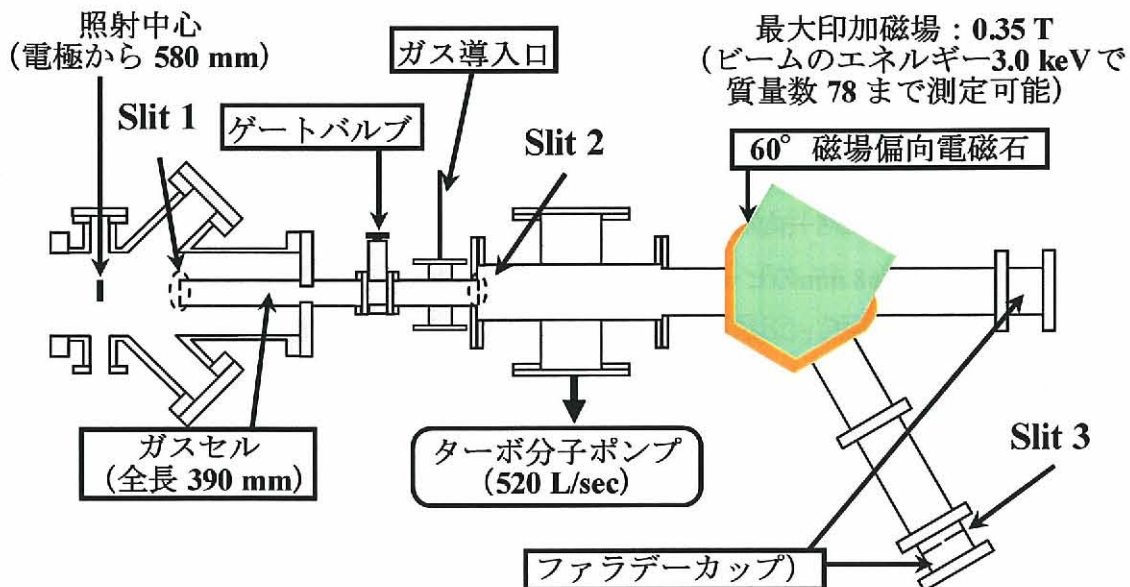


図 4.8 質量分析器全体図

ローコントローラ (コフロック株式会社 MODEL 3200) で行った。ガスセル内の中性ガス圧を変化させることで、ガスセル内の線密度に対するイオンビームの中性化断面積を求める事ができる。ガスセルには、照射チャンパー側にSlit 1、偏向電磁石側にSlit 2が設置してある。引き出されたイオンビームは、Slit 1で2 mm程度に絞られ、Slit 2でさらに絞られる。これにより、引き出したイオンビームの絶対量を減少させる一方で、質量分析器で粒子の分解能を上げることができる。この様にスリットの幅を変化させることで、質量分析器の分解能を変化させることができる。

質量の選択には、イオンが磁界によりその軌道が曲げられる性質を用いている。すなわち、ラーマ半径を一定として、磁界を変化させることで異なる質量のイオンを選択している。Slit 1およびSlit 2で絞られたビームは、 $60^\circ$  偏向電磁石へと導かれ質量ごとに選択される。ここで、引き出されたイオンビームのエネルギー $E$ は次式で表される。

$$E = eV_{acc} \quad (4.7)$$

$V_{acc}$ : 加速電圧

$e$ : 電荷素量

式 (4.7) からイオンの速度 $v$ を求めると

$$v = \sqrt{\frac{2eV_{acc}}{m}} \quad (4.8)$$

と求められる。イオンのラーマ半径 $\rho$ は、以下の式で表される。

$$\rho = \frac{mv}{eB} \quad (4.9)$$

$m$ : イオンの質量

$B$ : 磁場強度

式 (4.9) に式 (4.8) を代入するとラーマ半径 $\rho$ は次式で与えられる。

$$\rho = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV_{acc}}{e}} \quad (4.10)$$

式 (4.10) をイオンの質量 $m$ に関して整理すると

$$m = \frac{e\rho^2}{2V_{acc}} B^2 \quad (4.11)$$

が得られる。式 (4.11) で表されるように、イオンの質量数 $m$ は偏向電磁石で発生した磁場強度 $B$ の2乗に比例する。したがって、磁場強度の増加にともなって質量数の大きいイオンが検出される。

#### 4.4.6 信号検出器

質量分析器で質量を選択された粒子は、その後方に設置されたファラデーカップへと導

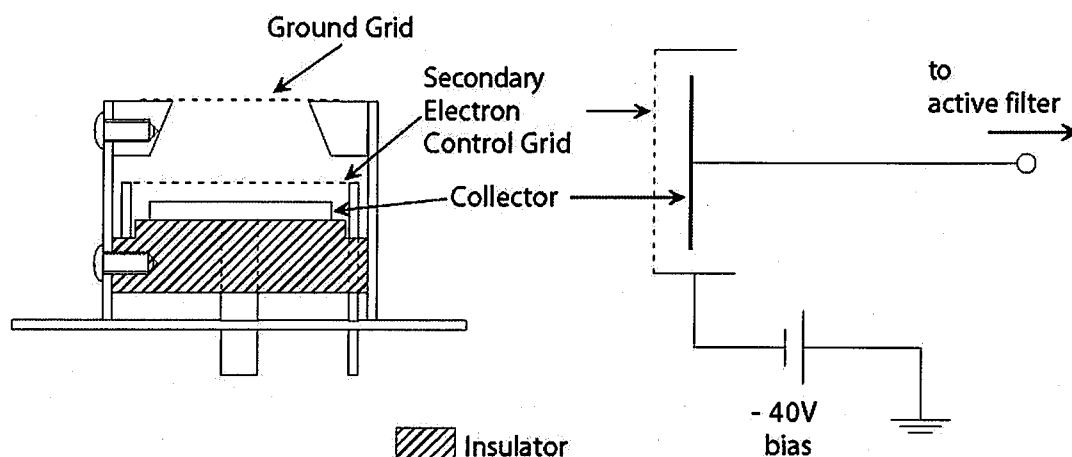


図 4.9 ファラデーカップの構造

かれる。ファラデーカップの前にはSlit 3が設けてありSlit 1、2と同様に、幅を変化させることで分解能を変化させることができる。図 4.9 にファラデーカップの構造を示す。ファラデーカップは、イオンを検出する銅製のコレクタと二次電子制御グリッド、および接地グリッドから構成されている。二次電子制御グリッドには約40 Vの負電圧を印加し、二次電子の発生を抑制している。コレクタへと導かれたイオンは、イオン電流として検出される。

ファラデーカップで検出された粒子のイオン電流は $10^{-7}$  Aと微小である。そのため、イオン電流を負荷抵抗で電圧へと変換した後、2次ローパスフィルタを2個直列に接続した増幅器を用いて120倍に増幅させてある。増幅回路のカットオフ (-40 dB/div) 周波数は20 Hzであり、電源などから混入するノイズ (60 Hz) を低減している。またR/Cフィルタで1 kHz以上の高周波ノイズをカットしている。増幅された信号は、偏向電磁石に印加した電流とともにオシロスコープ (LeCroy 9354AM) へと取り込まれる。ビーム成分の質量分析はこの2つの信号の時間分布を照らし合わせることで、ある磁場強度におけるイオン信号を決定している。

#### 4.4.7 試料導入チャンバー

試料導入チャンバーには、ピラニ真空計 (ULVAC WP-02)、ヌードイオンゲージ (ANELVA UGD-1S)、R/L導入器 (ANELVA FRL-500)、赤外線加熱装置 (サーモ理工 IR-2000GV)、水素標準リーク、ヘリウム標準リーク、および四重極質量分析器 (ANELVA AQUA-200) が取り付けられている。また、ターボ分子ポンプ (大阪真空 TH350) は超高真空L型バイトンバルブを介して接続されており、真空度は $10^{-7}$  Torr以下である。照射チャンバーと試料導入チャンバー間での試料の輸送にはR/L導入器を使用した。R/L導入器の先端には試料ホルダーが取り付けられている。

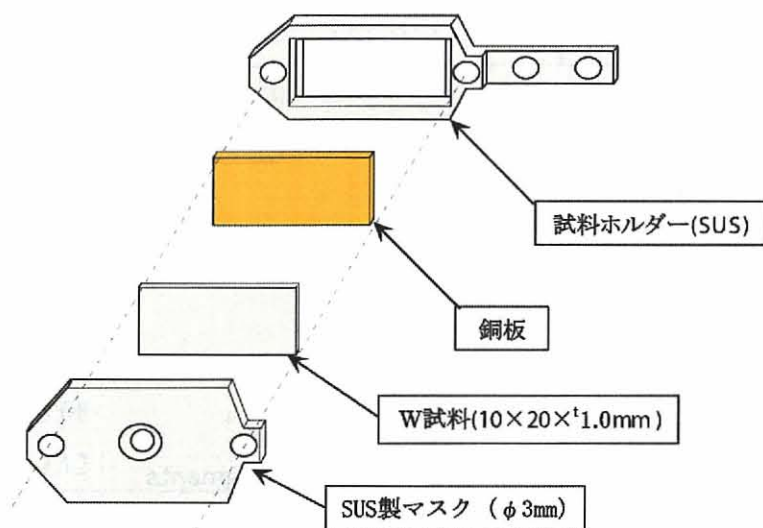


図 4.10 試料ホルダーの概略図

#### 4.4.8 試料ホルダー

図 4.10 に試料ホルダーの概略図を示す。SUS304製の試料ホルダーにモリブデン製の受熱体を挿入し、この受熱対とSUS304製のアパーチャでタングステン試料を挟み込む形で試料を固定している。モリブデン製の受熱体内部には、中心位置までアルメル-クロメル (K型) 熱電対が挿入されており、この熱電対で試料温度を測定している。熱電対の信号は、試料導入チャンバーに取り付けられた電流導入端子を用いて、大気中に取り出している。アパーチャには $\phi 5$  mmのテーパ状の孔が空けられており、この孔により照射されるイオンビームの面積を決定している。

#### 4.5 軽水素・炭素イオンビームの成分評価

軽水素・炭素混合イオンビームの生成方法として本研究では、軽水素ガスを用いて生成したプラズマ内に炭素板 ( $20 \times 40 \times 3$  mm 6枚) を設置することで、軽水素イオンビームに炭素イオンを導入している。水素イオンが炭素板を損耗して得られる炭素イオンには、水素イオンが直接炭素板表面の原子をはじき出して生じる (物理スパッタリング) イオンと、炭素原子と水素イオンが結合しメタン等の炭化水素になって放出された (化学スパッタリング) イオンが存在する。物理スパッタリングでは主に  $C^+$  や  $C_2^+$  が生成され、化学スパッタリングでは主に  $CH_x^+$  や  $C_2H_x^+$  が生成される。HiFIT では、これらの水素イオンや炭素イオンを磁場や電場などで質量分離することなく、試料へ照射している。したがって、こういった種類のイオンがどれくらい試料へ照射されるのかを評価する必要がある。そのため本研究では、照射実験の前後で引き出したイオンビームを装置下流側へ輸送し、質量分析器を用いてイオンビームの成分評価を行った。図 4.11 に引き出した軽水素・炭素混合イ

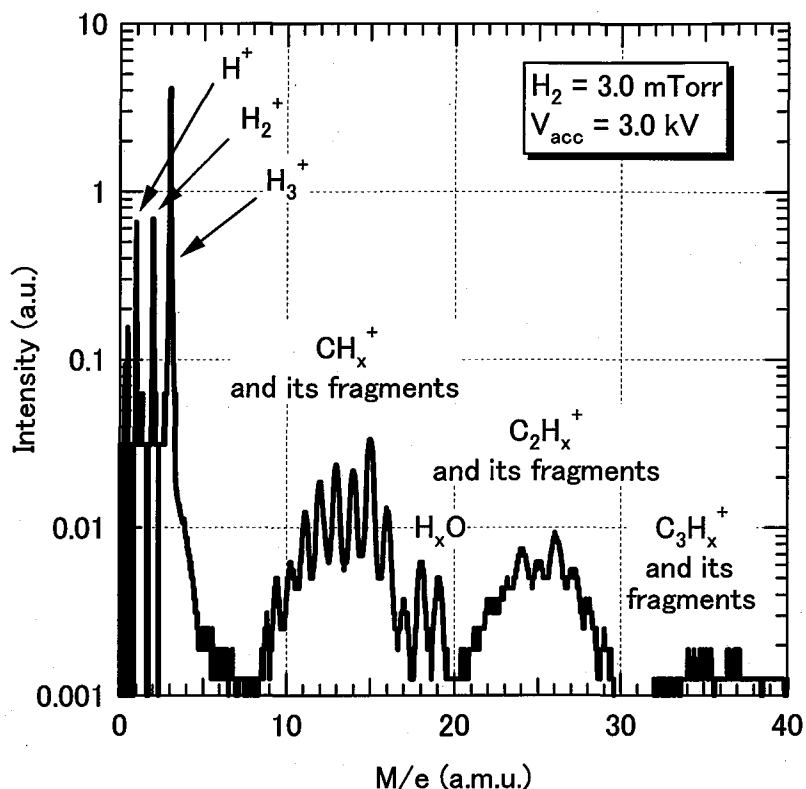
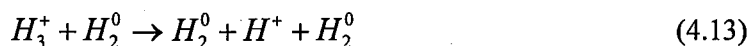
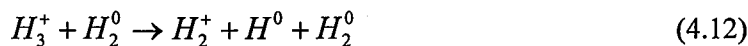


図 4.11 軽水素・炭素イオンビームの典型的な質量スペクトル

オンビームの成分スペクトルを示す。測定条件は、イオン源の  $H_2$  ガス圧力を 3.0 mTorr (ビーム輸送部: 1.33 mTorr)、加速電圧を 3.0 kV、減速電圧を 0.6 kV とした。図 4.11 に示すように、 $H_x^+$ 、 $CH_x^+$ 、 $H_xO^+$ 、 $C_2H_x^+$ 、および  $C_3H_x^+$  に関する信号が得られた。しかし、図 4.11 に示す信号の強度比は質量分析器での信号強度である。

電極から引き出されたイオンビームは質量分析器へ輸送する途中で、解離や中性化、荷電交換などの過程を経る。そのため、引き出した直後のイオンビームの成分と質量分析器で測定したイオンビームの成分とは異なる。例えば、輸送空間中における  $H_3^+$  イオンと  $H_2$  中性ガスとの主な反応は、



が挙げられる。したがって、電極から  $H_3^+$  イオンの形で引き出されたとしても、輸送空間内で式 (4.12) および式 (4.13) に示した解離反応が起こり、質量分析器では  $H_2^+$  として検出される可能性がある。また、この  $H_2^+$  が解離し  $H^+$  として検出される可能性もある。

そこで、質量分析器で測定されたイオンの成分から引き出し直後におけるイオンの成分を求めるため、ガスセルを用いた中性化断面積の線密度依存性が測定された[5,6]。表 4.1 に各イオン種における中性化断面積の値を示す。 $H_3^+$ 、 $CH_x^+$ 、 $H_xO^+$ 、 $C_2H_x^+$ 、のイオンに関しては、線密度に対して指数関数的に減少したため、減衰の傾きから中性化断面積が求め

表 4.1 H<sub>2</sub>ガスに対する各イオンの中性化断面積

イオン種	中性化断面積 ( $\times 10^{-16} \text{ cm}^2$ )	イオン種	中性化断面積 ( $\times 10^{-16} \text{ cm}^2$ )
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6.29	HO <sup>+</sup>	2.20
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.37	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.29
C <sup>+</sup>	1.24	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2.34
CH <sup>+</sup>	2.26	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.28
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.60	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	1.96
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.08	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.00
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.12	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.30

られた。C<sub>3</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup>の信号に関しては、強度が小さかったため中性化断面積の見積もりができなかった。また、C<sub>3</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup>は量が少なく炭素割合の算出にはほとんど影響しないため、以下の計算では無視している。

粒子の線密度 $\pi$ は次式で表わされる。

$$\pi = nL = 3.3 \times 10^{13} pL \quad (4.14)$$

$p$ : ガス圧力 [mTorr]

$L$ : イオンビームの輸送距離 [cm]

イオンビームの輸送距離に関して、電極 - アパーチャ間の輸送距離は50 cm、ガスセル内の輸送距離は39 cmである。また、線密度 $\pi$ とイオン電流 $I_\pi$ の関係は次式で表わされる。

$$I_\pi = I_0 \exp(-\sigma_T \pi) \quad (4.15)$$

$I_0$ : 引き出し直後のイオン電流 [A]

$\sigma_T$ : イオンの中性化断面積 [ $\text{cm}^{-2}$ ]

H<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンを例にとり、質量分析器で測定されたイオンの信号強度から、引き出し直後のイオンの信号強度へ変換する方法を示す。まず、図 4.11 に示すように質量分析器で測定されたH<sub>3</sub><sup>+</sup>の信号強度は4.09であった。したがって、引き出し直後のH<sub>3</sub><sup>+</sup>の信号強度は、式 (4.14) および式 (4.15) を用いて

$$\begin{aligned} I_0 &= 4.09 \times \exp\left(3.3 \times 10^{13} \times 1.33 \text{ mTorr} \times 50 \text{ cm} \times 2.37 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-2}\right. \\ &\quad \left. \times 3.3 \times 10^{13} \times 0 \text{ mTorr} \times 39 \text{ cm} \times 2.37 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-2}\right) \quad (4.16) \\ &= 6.88 \end{aligned}$$

と求められる。ここで、イオンビーム輸送部のH<sub>2</sub>ガス圧力を1.33 mTorrとした。括弧内の左辺はイオンビーム輸送部での反応を表しており、右辺はガスセル内部での反応を表している。ガスセル内はターボポンプを用いて真空に保っている (0 mTorr) ため、ガスセル内での反応は起こらないと考えることができる。H<sub>2</sub><sup>+</sup>、CH<sub>x</sub><sup>+</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup>イオンについても同様の方法で、質量分析器で求めた信号強度から、式 (4.14) および式 (4.15) を用いて引き出し直

後の各イオン強度を求めた。

一方、 $H^+$ に関しては線密度に対して指数関数的には減少せず、線密度の増加にともなって信号強度が一定の値に近づいた。これは、解離や荷電交換だけでなく、中性粒子が電離することによるイオン化が発生しているためと考えられる。そこで $H^+$ に関しては、解離や荷電交換反応によるイオンの減衰と、中性化によるイオンの生成を考慮に入れて、引き出し直後の信号強度を求めた。

$H^+$ および $H^0$ の線密度に対する変化 $dF_{H^+}/d\pi$ および $dF_{H^0}/d\pi$ は以下の式で表される。

$$\frac{dF_{H^+}}{d\pi} = -\sigma_{H^+,H^0} \cdot F_{H^+} + \sigma_{H^0,H^+} \cdot F_{H^0} \quad (4.17)$$

$$\frac{dF_{H^0}}{d\pi} = \sigma_{H^+,H^0} \cdot F_{H^+} - \sigma_{H^0,H^+} \cdot F_{H^0} \quad (4.18)$$

$\sigma_{i,j}$ :  $i$ 種の粒子が反応して $j$ 種の粒子が生成される断面積

$\pi=0$ で $F_{H^+} = F_{H^+}(0)$ および $F_{H^0} = 0$ として解くと

$$F_{H^+} = \frac{\sigma_{H^0,H^+} + \sigma_{H^+,H^0} \exp\left\{-\left(\sigma_{H^+,H^0} + \sigma_{H^0,H^+}\right)\pi\right\}}{\sigma_{H^+,H^0} + \sigma_{H^0,H^+}} F_{H^+}(0) \quad (4.19)$$

$$F_{H^0} = \frac{\sigma_{H^+,H^0} - \sigma_{H^0,H^+} \exp\left\{-\left(\sigma_{H^+,H^0} + \sigma_{H^0,H^+}\right)\pi\right\}}{\sigma_{H^+,H^0} + \sigma_{H^0,H^+}} F_{H^+}(0) \quad (4.20)$$

と求まる。したがって、質量分析器で検出された $H^+$ の信号値 $F_{H^+}$ を式(4.19)に代入することで、引き出し直後の $H^+$ の信号値 $F_{H^+}(0)$ が求められる。ここで、それぞれの断面積には、 $\sigma_{H^+,H^0} = 9.00 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ および $\sigma_{H^0,H^+} = 0.90 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ を使用した[9]。

上述の方法を用いて、図4.11に示した成分スペクトルから引き出し直後の各イオンと粒子の成分比を表4.2に示す。イオンの割合は、引き出し直後のイオンビーム中にそれぞれのイオンがどれくらいの割合で含まれているかを示したものである。粒子数比は、各成分の信号強度を粒子数に換算したうえで割合を求めたものである。

試料へ入射された粒子(原子)の割合を知るためには、引き出される各イオンの割合から粒子の割合を求める必要がある。例えば、エネルギー $E$  keVで引き出された $H_2^+$ および $H_3^+$ イオンには、それぞれ $E/2$  keVおよび $E/3$  keVのエネルギーを持った水素原子が2個および3個含まれている。したがって、H粒子の信号強度へ変換するには、 $H_2^+$ および $H_3^+$ イオンの信号強度をそれぞれ2倍および3倍すればよい。また、炭化物イオンの場合には、エネルギー $E$  keVで引き出された $C_xH_y^+$ イオンのうち、 $(12x/(12x+y))E$ のエネルギーを持った炭素原子が $x$ 個、 $(y/(12x+y))E$ のエネルギーを持った軽水素原子が $y$ 個存在する。したがって、C粒子の信号強度へ変換するには $C_xH_y^+$ イオンの信号強度を $x$ 倍し、H粒子の信号強度へ変換するには $y$ 倍



表 4.2 軽水素・炭素混合イオンビーム中の各イオンの割合と粒子数比

イオン種	イオンの割合 [%]	粒子種	粒子数比 [%]
$H_3^+$	51.92	1.00 keV H	68.06
$H_2^+$	20.62	1.50 keV H	18.02
$H^+$	25.47	3.00 keV H	11.13
$CH_x^+ (x=0-4)$	1.47	0.19-0.23 keV H	1.38
		2.25-3.0 keV C	0.64
$C_2H_x^+ (x=0-3)$	0.33	0.11-0.12 keV H	0.22
		1.33-1.50 keV C	0.29
$H_xO^+ (x=0-3)$	0.19	0.16-0.18 keV H	0.17
		2.53-2.82 keV O	0.08

すればよい。酸化物イオンの場合も炭化物イオンと同様に、エネルギー  $E$  keV で引き出された  $H_xO^+$  のうち、 $(x/(x+16))E$  のエネルギーを持った軽水素原子が  $x$  個、 $(16/(x+16))E$  のエネルギーを持った酸素原子が 1 個存在する。したがって、H 粒子の信号強度へ変換するには  $H_xO^+$  イオンの信号強度を  $x$  倍し、O 粒子の信号強度は  $H_xO^+$  イオンの信号強度をそのまま用いればよい。この測定により、図 4.11 に示した成分スペクトルから、イオンビームには 0.93% (0.64 + 0.29) の炭素と 0.08% の酸素が含まれていると求められる。

#### 4.6 重水素イオンビームの成分評価

照射損傷を形成した試料へ重水素イオンを注入する実験に先立って、重水素イオンビームに含まれる粒子成分の評価を行った。HiFIT において、これまで軽水素プラズマから引き出されるイオンビームの粒子成分の評価は行われていたが、重水素プラズマから引き出されるイオンビームに関しては粒子成分の評価が行われていなかった。そこで重水素イオンビームにおいても正確な粒子成分比を測定可能にするため、軽水素イオンビームと同様の方法で各イオンの線密度依存性を測定し、重水素イオンビーム中の重水素、炭素、酸素に関する中性化断面積を測定した。

##### 4.6.1 中性化断面積の測定

図 4.12 に質量分析器で検出される解離イオンの信号認識の様子を示す。電極から引き出されたイオンの質量数を  $M_i$ 、イオンの速度を  $v_i$ 、エネルギーを  $E_i$  とする。電極から引き出されたイオンの中で、解離反応を起こさずにファラデーカップに入るイオンは、質量数が  $M_i$  の位置に検出される。一方、輸送空間内で解離したイオンについては、ファラデーカップでは見かけ上の質量数  $M_d$  の位置に検出される。輸送空間内で解離した後の真の質量

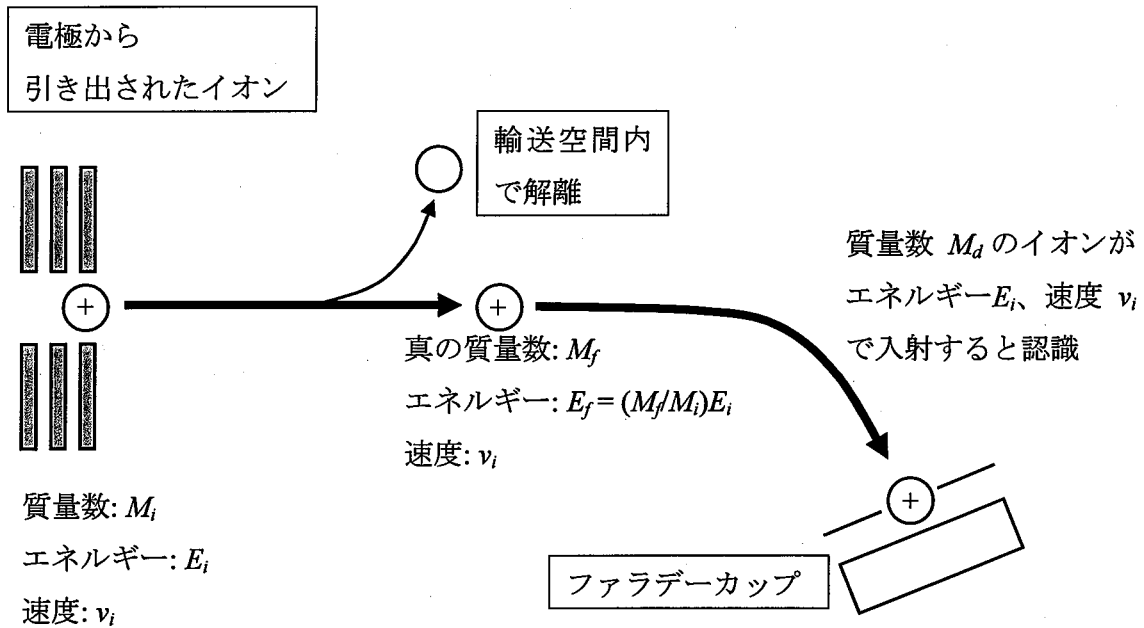


図 4.12 解離イオン成分のファラデーカップにおける信号認識の様子

数を  $M_f$  とすると、見かけ上の質量数  $M_d$  と解離後の真の質量数  $M_f$  との関係は次式で与えられる。

$$M_d = \frac{M_f^2}{M_i} \quad (4.21)$$

解離後のイオンの速度は、解離前のイオンの速度と同じであるため  $v_i$  と表される。したがって、解離後のイオンのエネルギー  $E_f$  は真の質量数  $M_f$  を用いると、

$$E_f = \frac{M_f}{M_i} E_i \quad (4.22)$$

のように表される。次に、ファラデーカップではこの解離イオンがエネルギー  $E_i$  で入射し、見かけの質量数  $M_d$  の位置で検出されるとする。エネルギー保存の法則から、ファラデーカップに入る解離後のイオンの速度  $v_d$  とエネルギー  $E_i$  は

$$\frac{1}{2} M_d v_d^2 = E_i \quad (4.23)$$

で関係付けられる。また、運動量保存の法則、およびエネルギー保存の法則から、

$$M_f v_i = M_d v_d \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{2} M_f v_i^2 = \frac{M_f}{M_i} E_i \quad (4.25)$$

が成り立ち、式 (4.23) および式 (4.25) から

$$v_i^2 = \frac{M_d}{M_i} v_d^2 \quad (4.26)$$

が得られる。式 (4.26) に式 (4.24) を代入し、 $v_i$  および  $v_d$  を消去すると

$$\left(\frac{M_d}{M_f}\right)^2 = \frac{M_d}{M_i} \quad (4.27)$$

となり、ここから式 (4.21) が得られる。表 4.3 に式 (4.21) を用いて計算された重水素、炭素および酸素イオンにおける見かけの質量数と実際の質量数との関係を示す。

重水素イオンビームの質量分析は、重水素イオンの加速電圧を 3.0 keV、減速電圧を 0.6 keV、イオン源の  $D_2$  ガス圧を 3.00 mTorr (ビーム輸送部を 1.14 mTorr) という条件で行った。その結果を図 4.13 に示す。図 4.13 からわかるように、質量数が 2.00、4.00、6.00 の位置に信号が検出された。表 4.3 に示したように、これらの信号はそれぞれ  $D^+$ 、 $D_2^+$ 、 $D_3^+$  の信号である。質量数が 2.67 および 0.67 の位置には  $D_3^+$  が解離することにより生じた  $D_2^+$  および  $D^+$  と考えられる信号も検出された。また、質量数 1.00 の位置に  $D_2^+$  が解離することにより生じた  $D^+$  と考えられる信号も検出された。 $D^+$ 、 $D_2^+$ 、 $D_3^+$  のイオンについて、イオン源の  $D_2$  ガス圧力を 3.00 mTorr で一定に保ちつつ、ガスセル内の圧力のみを変化させて、線密度  $\pi$  に対する依存性を測定した。その結果を図 4.14 に示す。 $D_3^+$  に関しては、線密度  $\pi$  に対して指数関数的に減少した。そこで、式 (4.15) を用いてフィッティングを行った結果、 $D_3^+$  の中性化断面積は

$$\sigma_T(D_3^+) = 3.13 \times 10^{-16} \text{ [cm}^{-2}\text{]} \quad (4.28)$$

と求まった。 $D_3^+$  に関する中性化断面積の値は報告されていないが、 $H_3^+$  の衝突断面積から考えると、 $D_3^+$  のエネルギーが 10 eV 以上であると、 $D_2^+$  や  $D^+$  と重水素分子との衝突による生成はほとんど考慮しなくて良いと考えられる[9]。したがって、 $D_3^+$  に関しては解離反応による減少のみを考えればよい。そのため、 $D_3^+$  の信号強度は線密度  $\pi$  に対して指数関数的に減少したものと考えられる。一方、図 4.14 に示すように  $D_2^+$  と  $D^+$  の信号強度は線密度  $\pi$  に対して指数関数的に減少するのではなく、ある一定の値に収束するような減少傾向が見られた。これらのイオンでは、解離反応や荷電交換反応による減少だけではなく、中性粒子が電離することによる生成があるためと考えられる。

図 4.14 において、線密度  $\pi$  が小さい領域では  $D_2^+$  や  $D^+$  の信号強度の変化は指数関数的な減少傾向が見られた。そこで、イオン源の  $D_2$  ガス圧を 0.8 mTorr (ビーム輸送部を 0.3 mTorr) まで減少させて、 $D_2^+$  や  $D^+$  の線密度  $\pi$  に対する依存性を測定した。その結果を図 4.15 に示す。図 4.15 からわかるように、両信号とも線密度  $\pi$  に対して指数関数的に減少した。そこで、 $D_3^+$  と同様に式 (4.15) を用いてこれらの信号変化に対してフィッティングを行った。その結果、それぞれのイオン種の中性化断面積は

$$\sigma_T(D_2^+) = 8.71 \times 10^{-16} \text{ [cm}^{-2}\text{]} \quad (4.29)$$

表 4.3 重水素、炭素および酸素イオンにおける見かけの質量数

解離前のイオン種	解離後のイオン種	見かけの質量	解離前のイオン種	解離後のイオン種	見かけの質量	解離後のイオン種	見かけの質量	
D <sub>3</sub> <sup>+</sup> (6.00)	D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6.00	C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> <sup>+</sup> (36.00)	C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> <sup>+</sup>	36.00			
	D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.67		C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sup>+</sup>	32.11			
	D <sup>+</sup>	0.67		C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28.44	CD <sub>4</sub> <sup>+</sup>	14.06	
D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (4.00)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.00		C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	25.00	CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	12.96	
	D <sup>+</sup>	1.00		C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	21.78	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.76	
D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (2.00)	D <sup>+</sup>	2.00		C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	18.78	CD <sup>+</sup>	10.44	
CD <sub>4</sub> <sup>+</sup> (20.00)	CD <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20.00		C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sup>+</sup> (34.00)	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	16.00	C <sup>+</sup>	9.00
	CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	16.20			C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sup>+</sup>	34.00		
	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.80			C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup>	30.12	CD <sub>4</sub> <sup>+</sup>	13.28
	CD <sup>+</sup>	9.80	C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>		26.47	CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	12.24	
	C <sup>+</sup>	7.20	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>		23.06	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.10	
CD <sub>3</sub> <sup>+</sup> (18.00)	CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	18.00	C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>		19.88	CD <sup>+</sup>	9.86	
	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14.22	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>		16.94	C <sup>+</sup>	8.50	
	CD <sup>+</sup>	10.89	C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup> (32.00)		C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup>	32.00	CD <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12.50
	C <sup>+</sup>	8.00			C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	28.13	CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	11.52
CD <sub>2</sub> <sup>+</sup> (16.00)	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	16.00		C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24.50	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.45	
	CD <sup>+</sup>	12.25		C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	21.13	CD <sup>+</sup>	9.28	
	C <sup>+</sup>	9.00	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	18.00	C <sup>+</sup>	8.00		
CD <sup>+</sup> (14.00)	CD <sup>+</sup>	14.00	C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup> (30.00)	C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	30.00	CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10.80	
	C <sup>+</sup>	10.29		C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26.13	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9.80	
C <sup>+</sup> (12.00)	C <sup>+</sup>	12.00		C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	22.53	CD <sup>+</sup>	8.70	
D <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (22.00)	D <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	22.00		C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (28.00)	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	19.20	C <sup>+</sup>	7.50
	D <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	18.18	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>		28.00	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9.14	
	DO <sup>+</sup>	14.73	C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>		24.14	CD <sup>+</sup>	8.12	
	O <sup>+</sup>	11.64	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>		20.57	C <sup>+</sup>	7.00	
D <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (20.00)	D <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	20.00	C <sub>2</sub> D <sup>+</sup> (26.00)	C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	26.00	CD <sup>+</sup>	7.54	
	DO <sup>+</sup>	16.20	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	22.15	C <sup>+</sup>	6.50		
	O <sup>+</sup>	12.80	C <sub>2</sub> <sup>+</sup> (24.00)	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24.00	C <sup>+</sup>	6.00	
DO <sup>+</sup> (18.00)	DO <sup>+</sup>	18.00						
	O <sup>+</sup>	14.22						
O <sup>+</sup> (16.00)	O <sup>+</sup>	16.00						

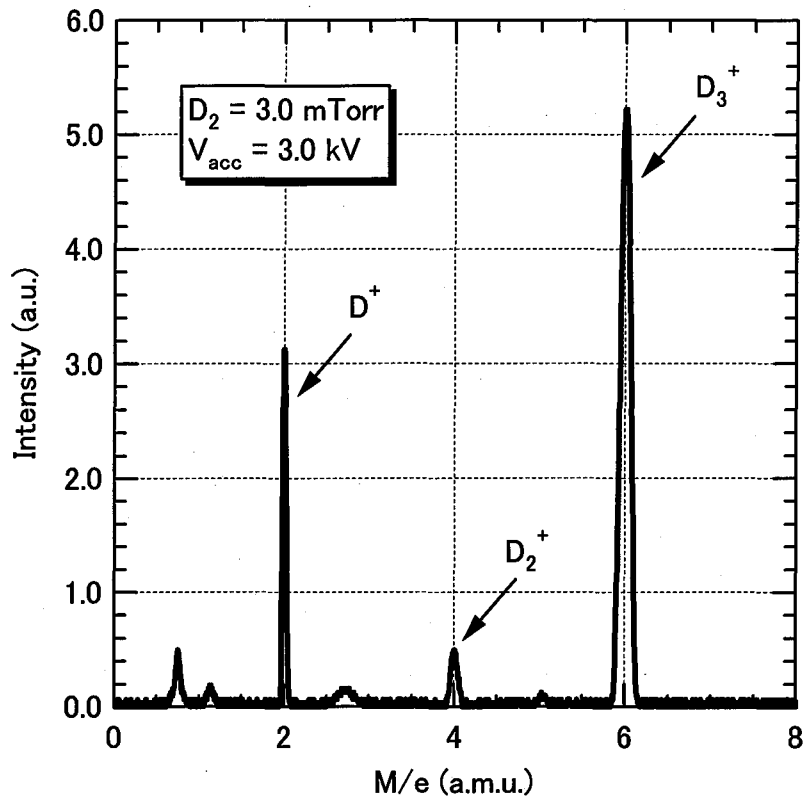


図 4.13 重水素イオンビームの典型的な質量スペクトル

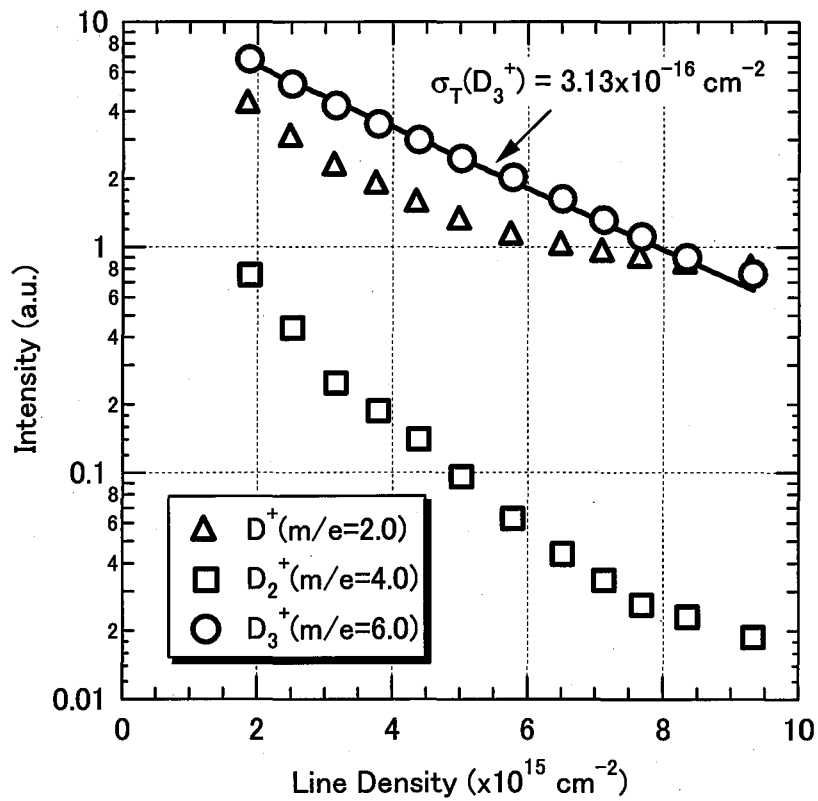


図 4.14 イオン源圧力を 3.00 mTorr とした場合の重水素イオン信号の線密度依存性

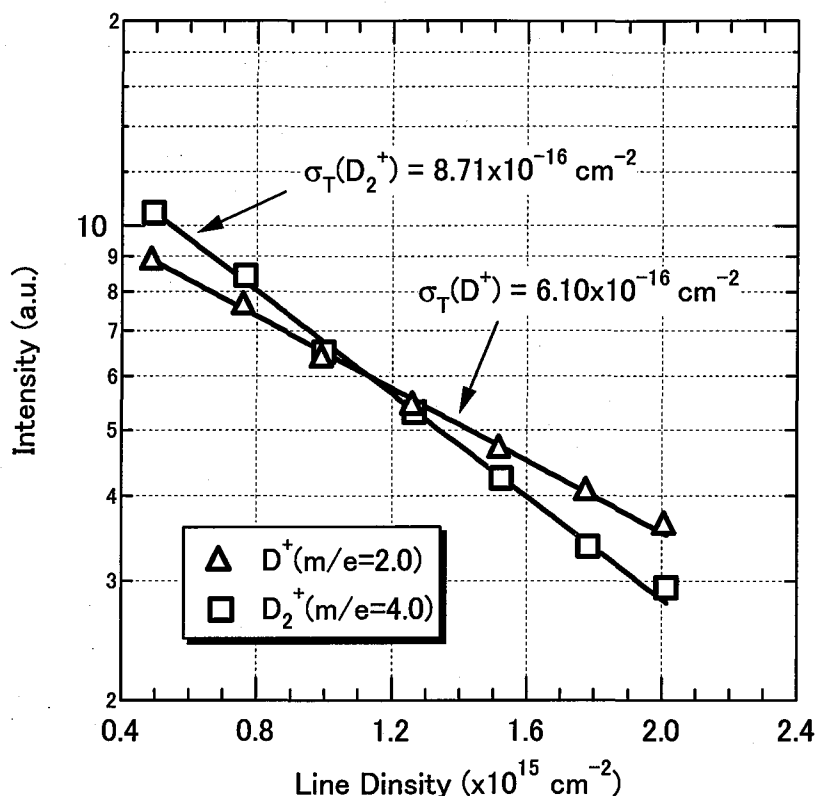


図 4.15 イオン源圧力を 0.8 mTorr とした場合の重水素イオン信号の線密度依存性

$$\sigma_T(D^+) = 6.10 \times 10^{-16} \text{ [cm}^{-2}] \quad (4.30)$$

と求まった。

炭素や酸素に関しても、質量分析器を用いて質量スペクトルの測定を行った。測定条件は、加速電圧を 3.0 keV、減速電圧を 0.6 keV、イオン源の  $D_2$  ガス圧を 1.5 mTorr (ビーム輸送部を 0.57 mTorr) である。イオン源内には炭素板 (20 × 40 × 3 mm 6 枚) を設置した。このときの炭素と酸素に関する質量スペクトルを図 4.16 に示す。質量数が 12.00 および 14.00 の位置には、それぞれ  $C^+$  および  $CD^+$  の信号が観測された。また、質量数が 22.00 の位置には  $D_3O^+$  の信号が観測され、質量数が 24.00-34.00 の位置には  $C_2D_x^+$  の信号が観測された。質量数が 36.00 を超えるところでは  $C_3D_x^+$  の信号が検出された。

軽水素を用いたイオンビーム中の粒子成分の測定から、イオンビーム中には少量の酸素が含まれていることが明らかとなっている。したがって、重水素イオンビームの中にも軽水素の場合と同様に、少量の酸素が含まれていると考えられる。このことを考慮すると、質量数が 16.00、18.00、20.00 の位置には、それぞれ  $CD_2^+$  と  $O^+$ 、 $CD_3^+$  と  $DO^+$ 、 $CD_4^+$  と  $D_2O^+$  の信号が重なっていると考えられる。質量分析器の分解能が小さいため、これらの信号を分離して測定することが困難であった。また、解離成分を用いた見かけの質量数から引き出されたイオン種の特定を試みたが、例えば  $CD_4^+$  (20.00) の解離成分である  $CD_3^+$  (16.20)

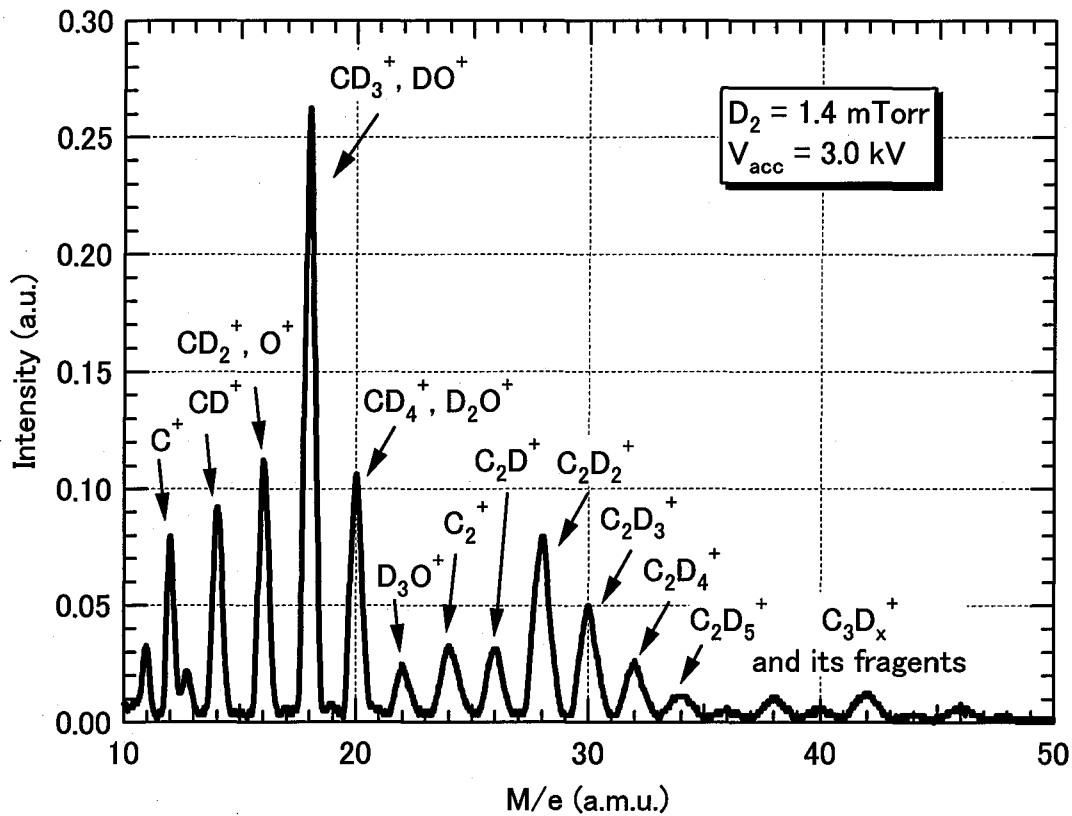


図 4.16 重水素・炭素イオンビーム中の炭素と酸素に関する典型的な質量スペクトル

と  $D_2O^+$  (20.00) の解離成分である  $DO^+$  (16.20) など、解離成分の質量数も重なっていたため、解離成分から引き出されたイオン種を特定することも困難であった。しかし、イオン源に炭素板 (20 × 40 × 3 mm 6 枚) を設置して  $H_2$  ガスを用いてプラズマを生成し、軽水素イオンに対して炭素イオンが ~0.8 % 存在する条件では、酸素イオンは ~0.1 % と炭素イオンに比べて低いことが明らかとなっている。そのため、重水素イオンビーム中における質量数が 16.00、18.00、20.00 の信号については、それぞれ  $CD_2^+$ 、 $CD^+$ 、 $CD^+$  であるとして中性化断面積の測定を行った。したがって、本実験で測定された中性化断面積を用いたイオンビーム中の粒子成分の測定では、炭素イオンに関しては過大評価となり、酸素イオンに関しては過小評価となっている可能性がある。

質量数が 12.00-34.00 の信号に関しても、イオン源の  $D_2$  ガス圧力を 1.5 mTorr で一定に保ちつつ、ガスセル内の圧力のみを変化させて、線密度  $\pi$  に対する依存性を測定した。その結果を図 4.18 - 図 4.22 に示す。 $C_3D_x^+$  の信号に関しては、強度が小さかったために測定しなかった。いずれの質量数においても信号強度は指数関数的に減少したため、式 (4.15) を用いてフィッティングを行い、中性化断面積を求めた。その結果を図 4.18 - 図 4.22 に示し、中性化断面積の値のみをまとめて表 4.4 に示す。

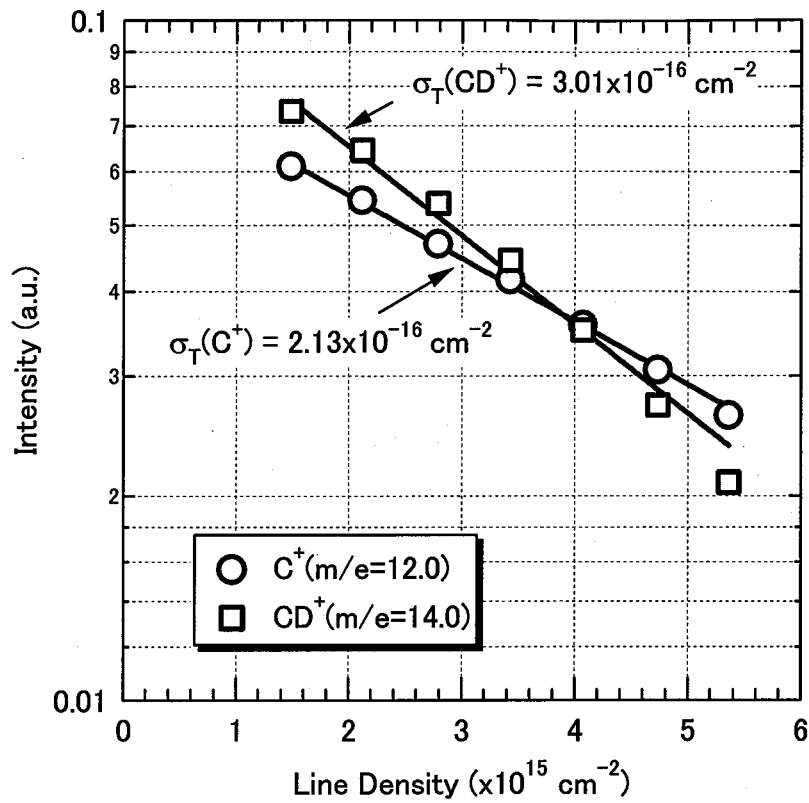


図 4.17  $C^+$ 、 $CD^+$ イオン信号の線密度依存性

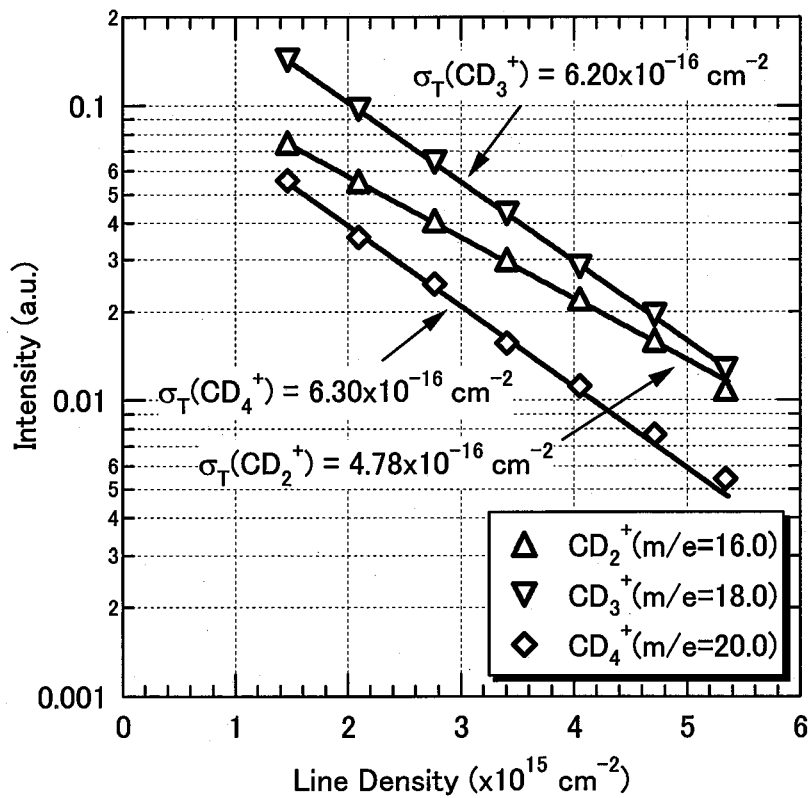


図 4.18  $CD_2^+$ 、 $CD_3^+$ 、 $CD_4^+$ 、イオン信号の線密度依存性



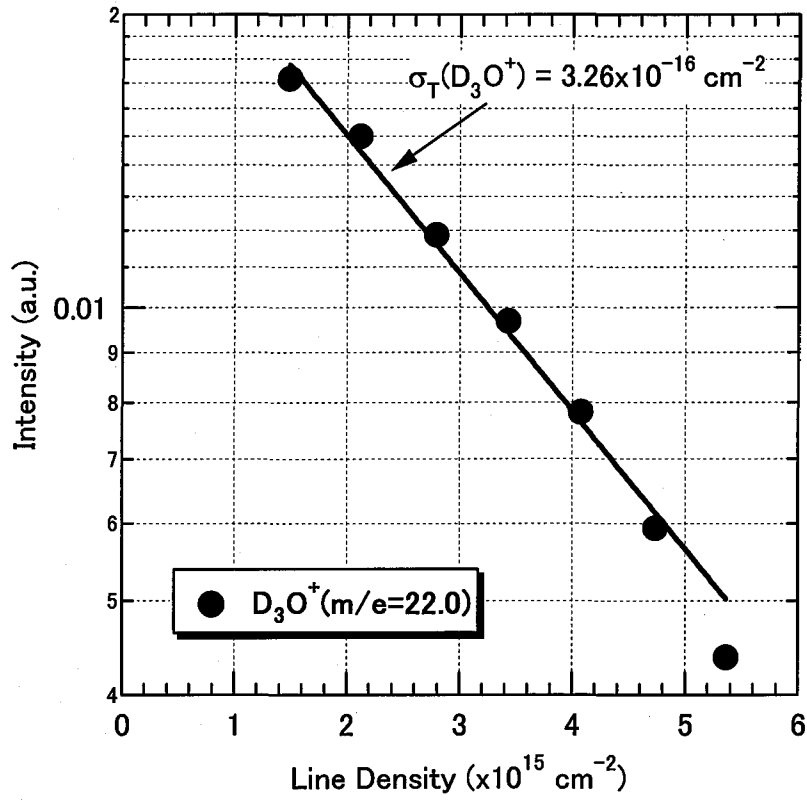


図 4.19  $D_3O^+$ イオン信号の線密度依存性

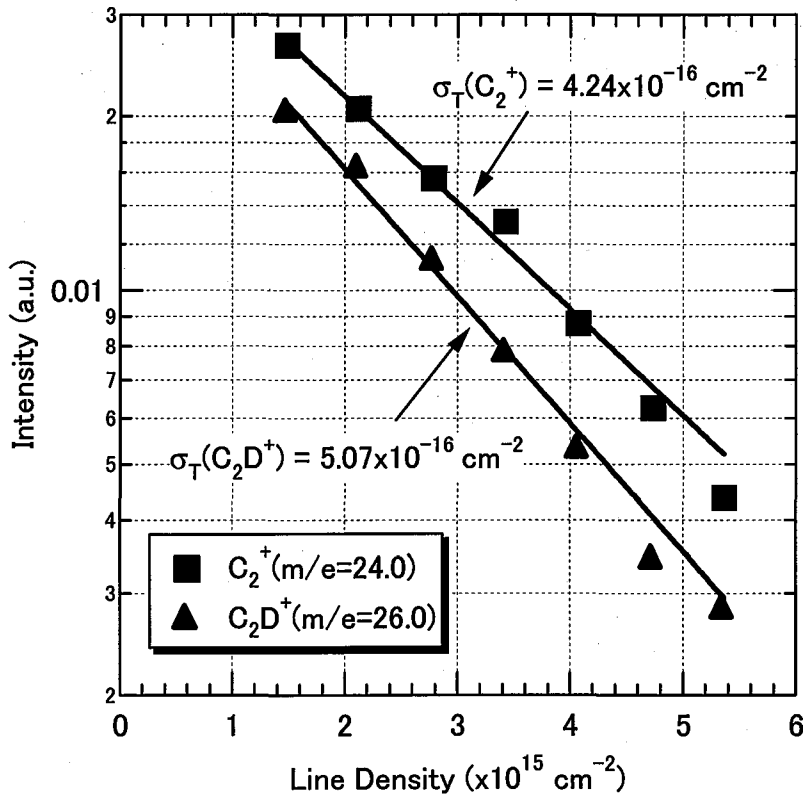


図 4.20  $C_2^+$ 、 $C_2D^+$ イオン信号の線密度依存性

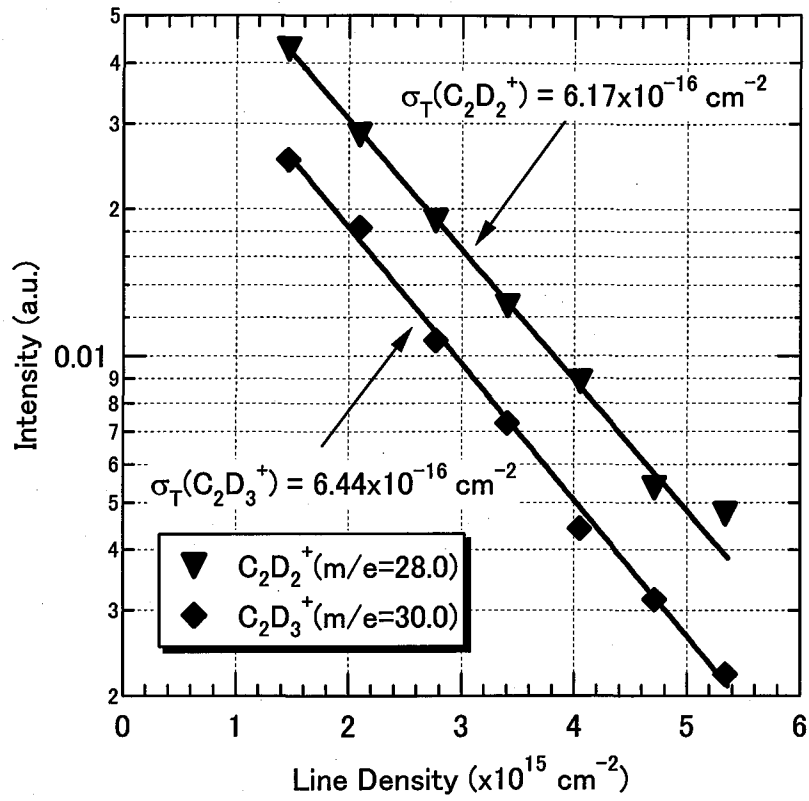


図 4.21  $C_2D_2^+$ 、 $C_2D_3^+$ イオン信号の線密度依存性

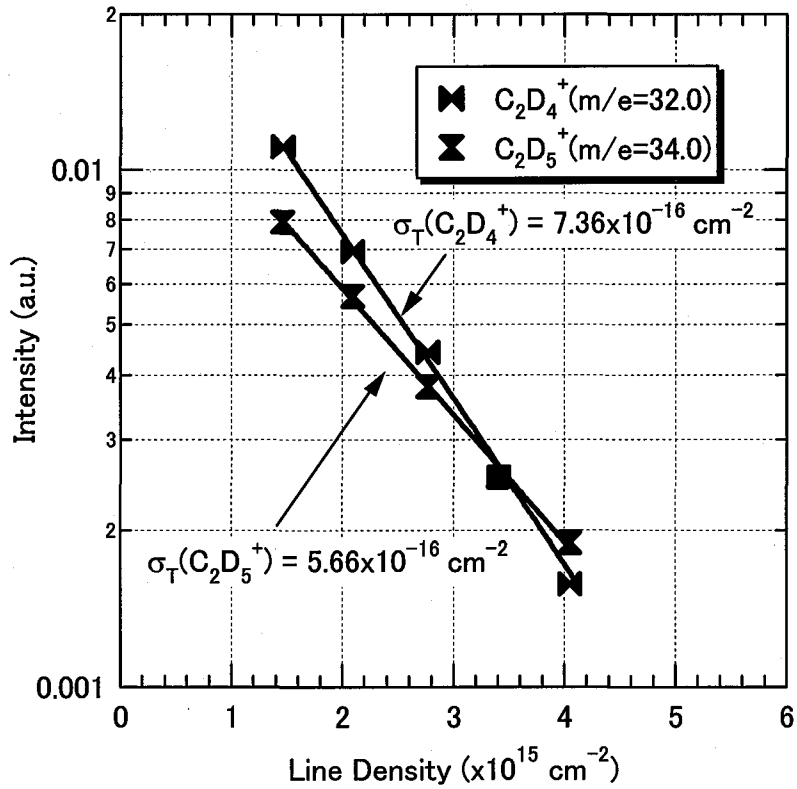


図 4.22  $C_2D_4^+$ 、 $C_2D_5^+$ イオン信号の線密度依存性

表 4.4 D<sub>2</sub>ガスに対する各イオン種における中性化断面積

イオン種	中性化断面積 ( $\times 10^{16} \text{ cm}^2$ )	イオン種	中性化断面積 ( $\times 10^{16} \text{ cm}^2$ )
D <sup>+</sup>	6.10	D <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	3.26
D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	8.71	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.24
D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.13	C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	5.07
C <sup>+</sup>	2.13	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6.17
CD <sup>+</sup>	3.01	C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6.44
CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.78	C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.36
CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6.20	C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sup>+</sup>	5.66
CD <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6.30		

#### 4.6.2 重水素・炭素混合イオンビームの成分測定

加速電圧を 3.0 keV、減速電圧を 0.6 keV、イオン源の D<sub>2</sub>ガス圧を 1.5 mTorr (ビーム輸送部を 0.57 mTorr) で、重水素イオンビームの成分測定を行った。イオン源内には炭素板 (20 × 40 × 3 mm 6 枚) を設置した。図 4.23 に重水素・炭素混合イオンビームの典型的な質量スペクトルを示す。重水素・炭素混合イオンビームにおいても、水素・炭素混合イオンビームと同様に、質量分析器で測定した質量スペクトルから上述の中性化断面積を用いて引き出し直後の成分比を求めた。D<sub>3</sub><sup>+</sup>の信号を例に取ると、図 4.23 からわかるように、質量分析器で測定された信号強度は 9.19 であった。したがって、式 (4.15) と D<sub>3</sub><sup>+</sup>の中性化断面積を用いると、引き出し直後の D<sub>3</sub><sup>+</sup>の信号強度は

$$I_0 = 9.19 \exp(3.13 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \times 3.3 \times 10^{13} \times 0.57 \text{ mTorr} \times 50 \text{ cm}) = 12.33 \quad (4.31)$$

と求められる。他のイオン種に対しても同様に、それぞれのイオン種の中性化断面積を用いることで、式 (4.15) から引き出し直後の信号強度が求められる。表 4.5 に重水素・炭素イオンビームにおいて、質量分析器で測定される各イオン種の信号強度および引き出し直後の信号強度を示す。

水素・炭素混合イオンビームの場合と同様に、重水素・炭素イオンビームの場合にも、引き出し直後の各イオン種の信号強度からイオンの割合と粒子の割合が求められる。表 4.6 に重水素・炭素イオンビーム中の各イオンの割合と粒子数の割合を示す。エネルギー  $E$  keV で引き出された D<sub>2</sub><sup>+</sup>および D<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンには、それぞれ  $E/2$  keV および  $E/3$  keV のエネルギーを持った重水素原子が 2 個および 3 個含まれていると考えればよい。また、炭化物イオンの場合には、エネルギー  $E$  keV で引き出された C<sub>x</sub>D<sub>y</sub><sup>+</sup>イオンのうち、 $(12x/(12x+y))E$  のエネルギーを持った炭素原子が  $x$  個、 $(y/(12x+y))E$  のエネルギーを持った軽水素原子が  $y$  個存在すると考えればよい。酸化物イオンの場合も炭化物イオンと同様に、エネルギ

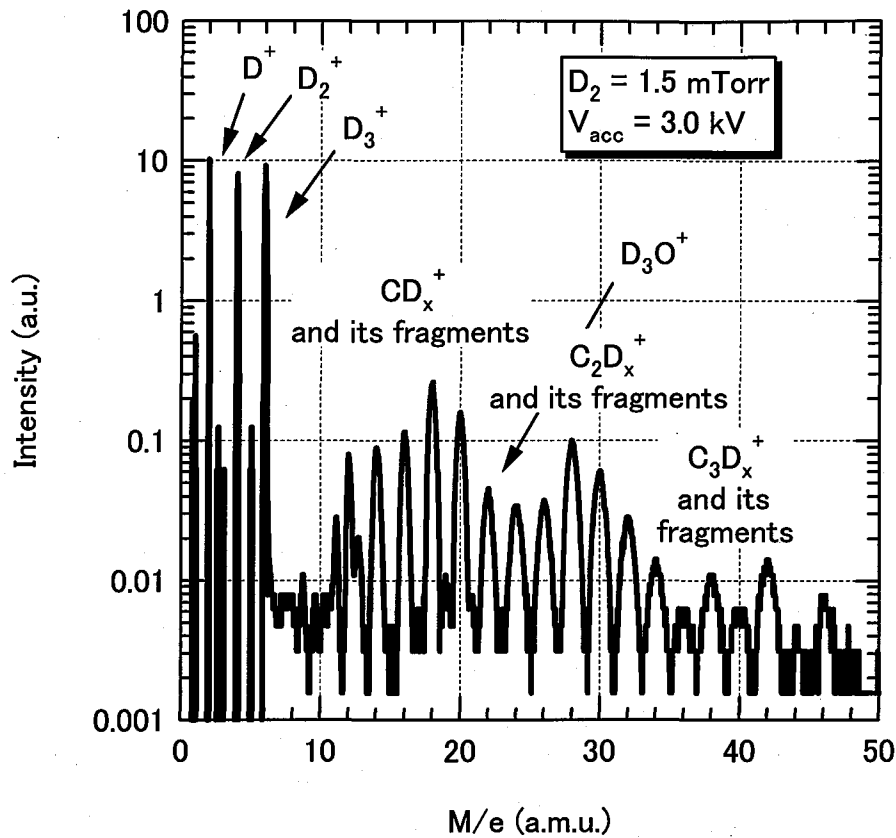


図 4.23 重水素・炭素混合イオンビームの典型的な成分スペクトル

表 4.5 重水素・炭素混合イオンビーム中の各イオン種の信号強度

イオン種	質量分析器で の信号強度	引き出し直後 の信号強度	イオン種	質量分析器で の信号強度	引き出し直後 の信号強度
D <sup>+</sup>	10.31	16.57	D <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.05	0.06
D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	8.13	17.24	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.03	0.05
D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9.19	12.33	C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	0.04	0.06
C <sup>+</sup>	0.08	0.10	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.10	0.18
CD <sup>+</sup>	0.09	0.12	C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.06	0.11
CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.12	0.19	C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.03	0.06
CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.26	0.47	C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.01	0.02
CD <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.16	0.29			

— $E$  keV で引き出された  $D_3O^+$  のうち、 $(3/(3+16))E$  のエネルギーを持った重水素原子が 3 個、 $(16/(3+16))E$  のエネルギーを持った酸素原子が 1 個存在すると考えればよい。この測定により、図 4.11 に示した成分スペクトルから、イオンビームには 2.26% (1.24

表 4.6 重水素・炭素混合イオンビーム中の各イオンの割合と粒子数比

イオン種	イオンの割合 [%]	粒子種	粒子数比 [%]
$D_3^+$	25.77	1.00 keV D	39.22
$D_2^+$	36.03	1.50 keV D	36.55
$D^+$	34.62	3.00 keV D	17.56
$CD_x^+ (x = 0-4)$	2.44	0.30-0.43 keV D	3.26
		1.80-3.00 keV C	1.24
$C_2D_x^+ (x = 0-5)$	1.01	0.18-0.23 keV D	0.88
		1.06-1.50 keV C	1.02
$D_3O^+ (x = 0-3)$	0.13	0.27 keV D	0.20
		2.18 keV O	0.07

+ 1.02) の炭素と 0.07% の酸素が含まれていると求められる。

#### 4.6.3 イオンビームの粒子束評価方法

イオンビームの粒子束を測定する方法には、カロリメータを用いて測定した温度変化をイオンビームの粒子束に変換する方法と、ファラデーカップを用いてイオンビームを直接電流として測定する方法がある。本研究では、カロリメータを用いてイオンビームの粒子束を求めた。

カロリメータは、銅製の受熱体、受熱体を固定する固定台、K型 (アルメルクロメル) シース熱電対から構成されている。受熱体の熱が固定台に伝わるのを防ぐため、受熱体と固定台の間には絶縁体が挟みこまれている。カロリメータは直線導入器を用いて照射チャンバー下部に取り付けられている。これにより、試料照射位置 (イオンビームの焦点) でイオンビームの粒子束を測定することができる。受熱体前面以外の部分には、SUS製の板で保護している。これにより、受熱体側面にイオンビームがあたることによる温度上昇を防いでいる。受熱体は固定台とは熱的には絶縁されているが、電気的には固定台を通してチャンバーと接続されている。したがって、イオンビームによる受熱体のチャージアップは発生しない。受熱体の温度上昇は熱電対で熱起電力の出力信号に変換され、電流端子を経て大気中に送られる。しかしながら受熱体から電流端子までは~30 cm以上の距離があるため、その間でイオンビーム中の荷電粒子が熱電対の補償導線などに進入し、出力信号のノイズの原因になる恐れがある。そのため、補償導線には荷電粒子の進入がないシース部を長くしたものを使用している。シース熱電対と電流端子との接続部分は熱収縮チューブで完全に被覆し、その周りを金属メッシュで覆い、可能な限りノイズを低減している。

図 4.24 にパワー密度の測定で得られた出力信号波形を示す。これは、イオンビームの

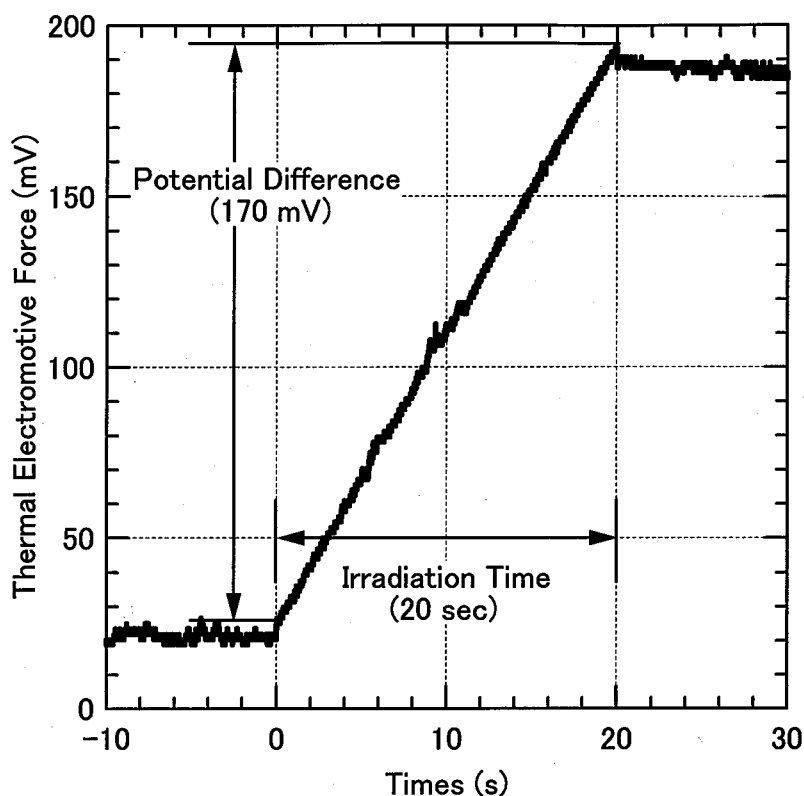


図 4.24 パワー密度測定時の出力信号

照射時間を20秒、加速電圧を1.0 kV、減速電圧を1.2 kVの条件で測定したものである。作動ガスは軽水素であり、マイクロ波の出力は1.6 kW、外部磁場は1.5 kGである。図 4.24 に示すようにイオンビームがカロリメータに照射されている間測定信号は上昇しており、出力を熱起電力として測定している。この測定条件では、測定起電力は170 mVであった。

イオンビームのパワー密度は次式で求められる。

$$P = \frac{C \cdot \Delta T}{S \cdot \Delta t} \quad (4.32)$$

$P$ : パワー密度[W/cm<sup>2</sup>]

$C$ : 銅受熱体の熱容量[J/K]

$\Delta T$ : カロリメータの温度上昇[K]

$S$ : ビーム照射面積[cm<sup>2</sup>]

$\Delta t$ : 照射時間[sec]

カロリメータに使用している銅の受熱体は、 $\phi 5 \times L10$  mm である。この受熱体の熱容量  $C$  は次式で求められる。

$$C = \frac{C_m \cdot \rho \cdot S \cdot L}{M} \quad (4.33)$$

$C_m$ : 銅のmol熱容量(=24.27 J/K mol)

$\rho$ : 銅の密度(=8.93 g/cm<sup>3</sup>)

$M$ : 銅の質量数(=63.35 g/mol)

ビーム照射面積  $S$  は、ここでは銅受熱体の面積 (=0.196 cm<sup>2</sup>) となり、 $L$  はその厚さ (=1 cm) である。またシース熱電対の温度上昇と起電力、および測定された起電力 (信号増幅後) の関係は次式で表される。

$$\Delta T = 25 \cdot \Delta V = \frac{25 \cdot V_{obs}}{Amp} \quad (4.34)$$

$\Delta V$ : 熱電対の起電力 [mV]

$V_{obs}$ : 測定起電力 [mV]

$Amp$ : アンプの増幅率 (=400倍)

式 (4.33) と式 (4.34) を式 (4.32) に代入する事でパワー密度  $P$  が求められる。

イオンビームの粒子束は、このパワー密度  $P$  をイオンビームのエネルギー  $V_{acc}$  (加速電圧) と電荷素量  $e$  (=1.602 × 10<sup>19</sup> C) で割ることで求められる。本実験で用いた軽水素・炭素混合イオンビームおよび重水素イオンビームは、そのイオン成分の大部分が軽水素イオンおよび重水素イオンである。そのため、粒子束についても軽水素および重水素の粒子が大部分と考えられるため、粒子束は軽水素粒子のみを含むイオンおよび重水素粒子のみを含むイオンを用いて評価している。軽水素のイオン種は主に H<sub>3</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub><sup>+</sup>、H<sup>+</sup> であり、重水素のイオン種は主に D<sub>3</sub><sup>+</sup>、D<sub>2</sub><sup>+</sup>、D<sup>+</sup> である。この場合、エネルギー  $E$  で引き出されたとすると、H<sub>3</sub><sup>+</sup> (D<sub>3</sub><sup>+</sup>) は  $E/3$  のエネルギーを持った3個の(重)水素原子、H<sub>2</sub><sup>+</sup> (D<sub>2</sub><sup>+</sup>) は  $E/2$  のエネルギーを持った2個の(重)水素原子と等価と考えられる。これらの事を考慮すると粒子束は次式にて求められる。

$$\Phi = \left[ \sum_{N=1}^3 (N \cdot x) \right] \cdot \frac{P}{e \cdot V_{acc}} \quad (4.35)$$

$N$ : イオンの構成原子数

$x$ : 各イオンの割合

$V_{acc}$ : 引き出し電圧(=加速電圧) [eV]

上述の方法を用いて評価を行うと、図 4.24 に示したパワー密度測定の場合には、以下のように粒子束が求められる。図 4.24 に示すように、カロリメータで測定された増幅後の熱起電力は170 mVであった。この値を式 (4.37) に代入し、表 4.2 の成分比を用いると、イオンビームの粒子束は

$$\begin{aligned} \Phi &= (3 \times 0.5192 + 2 \times 0.2062 + 1 \times 0.2547) \frac{1.82 \text{ W/cm}^2}{1.6 \times 10^{-19} \cdot 1000 \text{ eV}} \\ &= 2.53 \times 10^{16} \text{ [H}^+/\text{cm}^2\text{s}] = 2.53 \times 10^{20} \text{ [H}^+/\text{m}^2\text{s}] \end{aligned} \quad (4.36)$$

と求められる。

ITERの第一壁に入射される水素同位体の荷電交換中性粒子とイオンのエネルギーは、それぞれ $\sim 600$  eV と  $\sim 300$  eV ( $3kT_e + 2kT_i$ )であり、これらの全粒子束は $10^{19}$ - $10^{20}$  atoms/m<sup>2</sup>sと予想されている[10]。HiFITにおいて、加速電圧が1.0 kVの場合、引き出される水素イオン1個当たり0.3-1.0 keVのエネルギーを持っているため、上述の測定結果からわかるように、ITER第一壁の環境に近い状態が模擬されている。

### 4.7 タングステン試料

本研究で使用した試料は、株式会社アライドマテリアル社製の高純度タングステン応力除去材である。純度は99.99 at.%である。本試料はタングステン粉末の焼結後に圧延が行われている。焼結圧延後、材料中の残留応力を除去するため、水素炉中において1173 Kで0.5 hの熱処理が行われている。図4.25に本研究で用いたタングステン試料の断面を示す。本試料は圧延材であるため、イオンビームの照射面に対して平行方向へ長く、そして薄く伸びたような結晶構造を有している。また、その結晶粒は照射面に対して平行に積み重なっており、密な層構造を有している。試料サイズは $20 \times 10 \times 1$  mm または  $10 \times 10 \times 1$  mm であり、照射面はダイヤモンドにより、 $R_a = 0.1$   $\mu\text{m}$  以下の鏡面研磨が施されている。

### 4.8 まとめ

本章ではまず、MeV級イオン源試験装置の装置構成と水素負イオンビームの粒子束分布の評価方法を述べ、タングステン内部に形成される照射損傷の評価方法について述べた。その後、定常高粒子束イオンビーム装置の装置構成およびイオンビーム中の粒子成分と粒子束の評価方法について述べた。また、重水素・炭素混合イオンビームについては、中性化断面積の測定方法と測定結果も述べた。

MeV級イオン源試験装置において、引き出される水素負イオンビームの粒子束分布は、熱絶縁したステンレス板に照射したときの温度上昇の分布と、カロリメータで測定した負イオン電流から評価した。その結果、 $10^{19}$  H/m<sup>2</sup>s オーダーの粒子束が得られることがわかった。これにより、タングステンには数 dpa の照射損傷を形成することが可能であった。タングステン内部の照射損傷の評価にはTRIMコードを用いた。

定常高粒子束イオンビーム装置におい

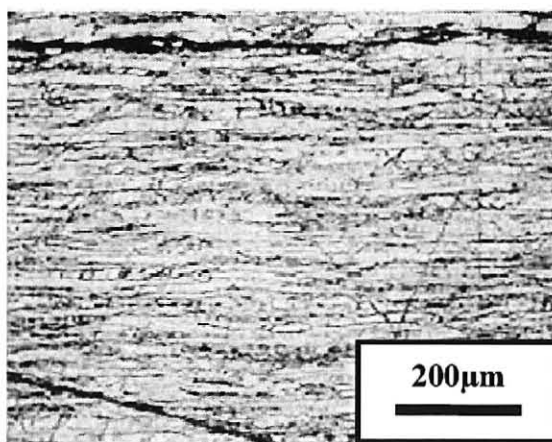


図 4.25 高純度タングステン応力除去材の結晶構造



て、引き出し直後の軽水素・炭素混合イオンビームに含まれる、各イオン成分比および粒子数比の測定方法について述べた。重水素・炭素混合イオンビームについては、質量分析器のガスセルに重水素ガスを導入し、各イオンの中性化断面積を求めた。この結果から、引き出し直後の重水素・炭素混合イオンビーム中に、各イオンがどの程度含まれているかという定量的な評価を行った。その結果、イオン源内に炭素板 (20×40×3 mm 6 枚) を設置した場合には、~2%の炭素原子を含む重水素・炭素混合イオンビームが引き出せることがわかった。また、引き出されたイオンビームの粒子束の評価したところ、引き出し電圧が 1.0 kV の場合において、粒子束が $\sim 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  オーダーのイオンビームが引き出されることがわかった。

### 参考文献

- [1] T. Inoue, M. Taniguchi, T. Morishita, M. Dairaku, M. Hanada, T. Imai, M. Kashiwagi, K. Sakamoto, T. Seki, and K. Watanabe, "R&D on a high energy accelerator and a large negative ion source for ITER", *Nucl. Fusion* **45** (2005) 790.
- [2] T. Inoue, M. Hanada, M. Kashiwagi, M. Taniguchi, H. Tobar, M. Dairaku, N. Umeda, K. Watanabe, K. Sakamoto, and Y. Ikeda, "Development of beam source and bushing for ITER NB system", *Fusion Eng. Design* **82** (2007) 813.
- [3] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon, New York, (1985).
- [4] W. Eckstein, "Computer Simulation of Ion-Solid Interaction", Springer Series in Material Science, vol. 10, Springer, Berlin, (1991).
- [5] 島田朋尚, "定常水素・炭素混合ビーム装置の開発とタングステンへの照射効果に関する研究", 大阪大学博士論文 (2002).
- [6] T. Shimada, Y. Ueda, A. Sagara, and M. Nishikawa, "Development of new steady-state, low-energy, and high-flux ion beam test device", *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 1741.
- [7] Y. Ueda, H. Kikuchi, T. Shimada, A. Sagara, B. Kyoh, and M. Nishikawa, "Production of high-flux mixed ion beam for study of plasma material interaction", *Fusion Eng. Des.* **61-62** (2002) 255.
- [8] Y. Ueda, T. Shimada, and M. Nishikawa, "Impacts of carbon impurities in hydrogen plasmas on tungsten blistering", *Nucl. Fusion* **44** (2004) 62.
- [9] T. Tabata and T. Shirai, "Analytic cross sections for collisions of  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{H}^-$  with hydrogen molecules", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **76** (2000) 1.
- [10] R. Behrisch, G. Federici, A. Kukushkin, and D. Reiter, "Material erosion at the vessel walls of future fusion devices", *J. Nucl. Mater.* **313-31** (2003) 388.

## 第5章 表面分析

### 5.1 はじめに

材料中の水素同位体や炭素の挙動を調べるためには、対象とする材料の表面分析が必要不可欠である。本研究では、軽水素・炭素混合イオンビームまたは重水素イオンビーム照射後に、タングステンの表面状態や内部の元素分布およびその結合状態をさまざまな表面分析装置を用いて調べた。本章では、本研究で用いた各種表面分析の動作原理および実際の分析条件について説明する。

### 5.2 二次イオン質量分析法

タングステン内部の軽水素および重水素の深さ分布調べるため、本研究では二次イオン質量分析法[1,2] (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS, ULVAC PHI, ADEPT 1010) を用いた。本装置は、二次イオン質量分析系に四重極質量分析計 (Quadruple Mass Spectrometer: QMS) を採用している。一次イオンビームには 5.0 keV Cs<sup>+</sup>を用いた。イオン電流は 200 nA とした。Cs はアルカリ金属であるため、水素同位体イオンに対する負イオン生成効率の増加が期待できる。一次イオンビームは試料に対して 45° で照射される。一次イオンビームによる試料の走査範囲は 300 × 300 μm とした。スパッタ壁からの二次イオン (測定イオン) の検出を抑制するために、走査範囲の中央 6% (~φ80 μm) から二次イオンを検出した。二次イオンは <sup>1</sup>H、<sup>2</sup>D、<sup>184</sup>W である。測定後のスパッタ深さは、第 5.9 章で述べる触針式表面形状測定法を用いて測定した。測定した深さをスパッタ時間で割ることにより、ある測定点におけるスパッタ時間をスパッタ深さに変換した。

SIMS は細く絞ったイオンビームを数百 eV から数十 keV のエネルギーで試料に照射し、これにより試料表面から放出される二次イオンに対して質量分析を行い、元素または化合物の同定および濃度の測定を行う分析方法である。SIMS の特長には、

- 水素からウランまでの全元素およびその同位体の測定が可能
- 全元素に対して ppm オーダーの測定が可能
- 表面から深さ数十 μm までの測定が可能

等があげられる。

材料へエネルギーを持ったイオンビーム (一次イオンビーム) を照射すると、スパッタリングと呼ばれる現象により、材料表面からは中性粒子および正イオンや負イオン、すなわち二次イオンなどが放出される。材料表面へエネルギーを持ったイオンが入射すると、イオンは材料内部の原子と衝突し、この原子に運動エネルギーを輸送する。結合エネルギー以上のエネルギーを受け取った材料内の原子は、元の位置からはじき出される。はじき出された原子は他の原子と衝突し、この原子もはじき出す。このように、エネルギーを持

った粒子を入射することにより、材料内部では原子のはじき出しが繰り返される。この原子のはじき出しにより、表面付近の原子がはじき出された場合には、この原子は表面から真空中へ放出される。この現象をスパッタリングと呼ぶ。このスパッタリングにより、試料のエッチングが進行するため、深さ方向への測定が可能である。

スパッタリングにより試料表面付近で発生した二次イオンは、正または負のどちらか測定したいイオンが静電界によって試料表面付近から引き出され、二次イオン分析系へ導かれる。二次イオン分析系に輸送されたイオンは収束され、静電型アナライザー (Electrostatic Analyzer: ESA) へと導かれる。ESA では二次イオンのエネルギーを選択し、収束させながら QMS まで二次イオンを輸送する。QMS は二対の対向電極より構成されている質量分析器である。一対の電極には正バイアスと高周波電圧 ( $V_d + V_a \cos \omega t$ ) が印加され、もう一対の電極には負バイアスと高周波電圧 ( $-V_d + V_a \cos \omega t$ ) が印加されている。電極の一端から入射した二次イオンは、入射軸に対して垂直方向の高周波電界により上下に振動しながら他端へ向かって進行する。 $V_d$ 、 $V_a$ 、 $\omega$  の特定の条件を満足する質量を持った二次イオンのみが安定な振動を繰り返して他端に到達し、この二次イオンのみが検出器に到達できる。この二次イオンと異なる質量数を持つイオンは発散して周辺の電極に入射し、質量分析器の他端までは到達できない。これにより、目的とする二次イオンのみを測定することが可能となる。 $\omega$  を固定して高周波電圧をゼロから増加させることにより、質量の小さいイオンから質量の大きいイオンまでを測定することができる。

一次イオンビームでスパッタした試料表面は、必ずしも矩形にエッチングされているのではなく、クレータの端部では試料表面に対して傾斜を持つような台形形状をしたクレータとなっている。したがって、クレータ全体から二次イオンを測定すると、深さ方向分布の空間分解能が大きく低下する。そのため、一般には電気ゲート法を用いてクレータエッジ部分からの二次イオンは除去し、クレータの平らな部分からのみ二次イオンを検出する方法が用いられる。本研究においては上述したように、一次イオンビームを用いて  $300 \times 300 \mu\text{m}$  の範囲をスパッタし、電気ゲートを用いて中央の 6% ( $\sim \phi 80 \mu\text{m}$ ) から二次イオンを検出した。

一般に、SIMS のみの測定による定量分析は非常に困難である。SIMS の測定のみで定量分析を行うためには、試料のスパッタリング率、スパッタ粒子に対するイオン成分の割合、二次イオンの検出効率などを考慮しなければならず、非常に複雑である。SIMS を用いて定量分析を行うためには、測定試料と同程度の組成を有する標準試料の測定や、SIMS 以外の測定方法を組み合わせることが行われる。本研究では、重水素の絶対量は次節で述べる核反応法を用いて測定し、この信号を SIMS で測定した重水素の信号強度 (重水素イオンのカウント数) と比較することで絶対校正を行った。詳しくは第 5.4 節で述べる。

### 5.3 核反応法

本研究では、SIMS で測定した重水素の深さ分布を核反応法[2-4] (Nuclear Reaction Analysis: NRA) を用いて絶対校正を行った。プローブビームには、バンデグラフ型加速器により生成された 1.7 MeV  $^3\text{He}^+$  を用いた。重水素の絶対量は  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$  反応を用いて測定した。プローブビームの照射範囲は  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  であり、この範囲から核反応により放出される高エネルギーのプロトンを固体検出器 (Solid State Detector: SSD) で検出した。本測定では、深さ  $\sim 1 \mu\text{m}$  までの重水素が検出可能であった。

NRA は高エネルギーに加速されたイオンを試料へ照射して、原子核反応によって放出されるプロトンや  $\alpha$  粒子、 $\gamma$  線などを測定し、試料中に含まれる元素の密度や深さ分布を測定する方法である。例えば、試料内の測定元素 A と入射イオン a が核反応を起こし、試料から粒子 b が放出され試料内には B の粒子が残留するとすると、このときの核反応は  $\text{A}(\text{a},\text{b})\text{B}$  と表される。測定元素により核反応が異なり、また核反応の結果放出される粒子も異なるため、適切な入射イオンや検出器を選択する必要がある。このように、核反応は特定の入射粒子と原子との組み合わせで起こるため、NRA で測定できる元素は限られる。しかし、NRA が適応できる元素のなかには、水素同位体やヘリウムなど他の方法では定量測定が困難な元素が含まれている。そのため、これらの元素に対して、NRA は有力な測定方法といえる。

核反応により試料から放出された粒子などは、半導体検出器やシンチレーターなどを用いて検出する。検出された信号はマルチチャンネル波高分析器によりエネルギー分析が行われる。核反応で生じた粒子などが試料外へ脱出するまでに失うエネルギーから、深さ方向の分布を測定することができる。

試料表面から深さ  $t$  に存在する原子によって散乱されたイオンのエネルギーは、以下のように求められる[3,4]。図 5.1 に示すように、エネルギー  $E_m(0)$  を持ったイオンを角度  $\theta_1$  で入射したとき、深さ  $t$  における入射イオンのエネルギー  $E_m(t)$  は次式で表される。

$$E_m(t) = E_m(0) - \int_0^t \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_i} \frac{dx}{\cos \theta_1} \quad (5.1)$$

$\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_i}$  : イオンの軌道  $l_1$  におけるイオンエネルギー  $E_i$  に対する阻止能

ここで、原子の散乱運動学因子を  $K$  とすると、試料外に放出されるイオンのエネルギー

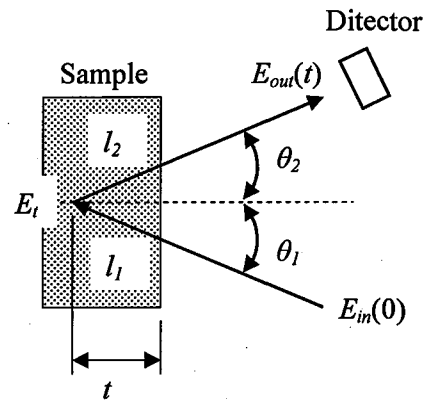


図 5.1 試料中の深さ  $t$  で核反応が発生した場合の模式図[3]

$E_{out}(t)$ は次式で表される。

$$E_{out}(t) = KE_{in}(t) - \int_0^t \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_{i2}} \frac{dx}{\cos \theta_2} \quad (5.2)$$

各経路における阻止能を平均値で表すと

$$\int_0^t \left( \frac{dE}{dx} \right) dx = t \cdot \left. \frac{dE}{dt} \right|_{path} \quad (5.3)$$

となるため、試料外に放出されるイオンのエネルギー $E_{out}(t)$ は次式のように書き改めることができる。

$$\begin{aligned} E &= KE_0 - t \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{l_1} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{l_2} \right] \\ &= KE_0 - t[S] \end{aligned} \quad (5.4)$$

したがって、入射イオンおよび核反応で生じるイオンの阻止能がわかれば、測定元素の深さ分布が求められる。また、核反応の断面積がわかれば、測定元素の定量化が可能となる。

#### 5.4 NRA を用いた SIMS 測定信号の絶対校正

SIMS で測定した重水素の信号強度を重水素密度に変換するため、同一の試料を SIMS と NRA で測定し、重水素の信号強度から重水素の絶対量への変換係数を求めた。一例として、図 5.2 に NRA および SIMS で測定した重水素の深さ分布を示す。測定試料は、300 keV H<sup>+</sup>を用いて~4.8 dpa の照射損傷を形成後、試料温度を 473 K として重水素イオンを  $5.0 \times 10^{24}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup> 照射した試料である。SIMS による深さ分布の測定では、試料表面に吸着していると考えられる重水素や、飛程付近に注入された重水素を検出したため、試料表面付近では SIMS の信号と NRA の信号とでは大きな差が見られた。また~1 μm より深い位置では、SIMS で測定した分布は NRA で測定した分布よりも深い位置まで重水素が検出された。これは、第 5.9.2 項で述べるように、SIMS のスパッタ痕が平坦でないため、浅い部分からの重水素信号を検出していることが原因であると考えられる。しかしながら本試料において、SIMS で測定した重水素信号強度の深さ分布と NRA で測定した重水素密度の深さ分布はほぼ一致していることがわかった。また、図示してはいないが、300 keV H<sup>+</sup>を用いて~4.8 dpa の照射損傷を形成後、試料温度を 473 K として、重水素イオンを  $5.0 \times 10^{23}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup> および  $8.0 \times 10^{24}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup> 照射した試料に対しても、SIMS と NRA で重水素の深さ分布を測定した。これらの試料においても、SIMS による重水素信号強度の深さ分布と NRA による重水素密度の深さ方向分布は良い一致を示した。そこで、SIMS で測定した重水素の信号強度と NRA で測定した重水素密度を深さ 0.1-1.3 μm まで積分し、この積分値を比較することで変換係数を求めた。その結果を表 5.1 に示す。いずれの試料においても変換係数に大きな違いは

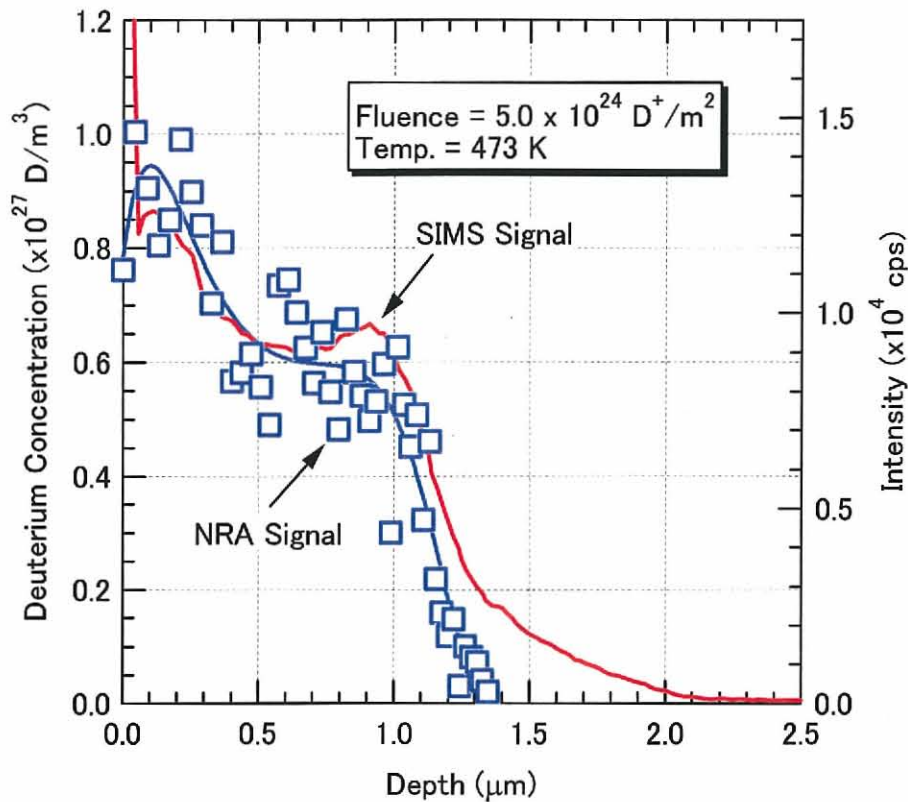


図 5.2 NRA で測定した重水素の密度の深さ分布と SIMS による測定信号の比較  
(重水素照射量:  $5.0 \times 10^{24} \text{ D}^+/\text{m}^2$ )

見られなかった。そのため、SIMS で測定した重水素の信号強度から重水素の絶対量への変換は、これら3つの平均値 ( $6.33 \times 10^{26} \text{ D}/\text{m}^3/\text{count}$ ) を用いた。

表 5.1 SIMS 信号から絶対量への変換係数

照射量 ( $\text{D}^+/\text{m}^2$ )	変換係数 ( $\text{D}/\text{m}^3/\text{count}$ )
$5.0 \times 10^{23}$	$6.26 \times 10^{26}$
$5.0 \times 10^{24}$	$6.43 \times 10^{26}$
$8.0 \times 10^{24}$	$6.30 \times 10^{26}$
平均	$6.33 \times 10^{26}$

## 5.5 昇温脱離測定法

タングステン試料からの軽水素および重水素の放出挙動の測定には、昇温脱離測定法 (Thermal Desorption Spectroscopy: TDS) [5]を用いた。測定試料は熱電対が溶接されたタンタル製の試料ホルダーに固定し、石英製の真空チャンバー内で赤外線を用いて等時昇温を行った。赤外線を用いて加熱することにより、試料全体を均一に加熱することができ、また真空中に発熱体がないためクリーンな加熱が可能である。試料の昇温速度は  $1 \text{ K/s}$  であり、昇温範囲は室温から  $\sim 1100 \text{ K}$  とした。測定前の真空度は  $\sim 7.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  以下であった。本測定では、QMS を用いて試料から放出される軽水素分子 ( $M/e = 2$ ) および重水素分子 ( $M/e = 4$ ) を測定した。QMS の測定信号か

ら重水素分子の放出速度への変換は、ヘリウム標準リークを用いて行った。このとき、重水素とヘリウムとのイオン化効率についても考慮した。イオン化効率は  $D/He = 3$  とした。

TDS は、ガス粒子を表面または内部に吸着・吸蔵した試料を高真空中で等速加熱を行い、このとき試料から放出されるガス粒子に対して質量分析を行い、注目しているガス分子の熱脱離特性を測定する方法である。真空装置の排気速度が試料からのガス粒子の脱離速度に比べて十分大きい場合には、脱離による真空容器内の圧力変化は熱脱離の速度に比例する。この条件が満たされる場合には、気体圧力の変化を試料温度の関数として測定することにより、試料温度による熱脱離の変化を求めることができる。一般的に、ガス粒子の検出には QMS を用いた分圧の測定が行われる。QMS で測定した検出信号は、あらかじめ放出量がわかっている標準リークボトルなどを用いて、ガス粒子の放出速度に変換される。

容器から一定の速度で気体が放出され、かつ一定の速度で容器が排気されている真空系を考える。定常状態の場合、真空容器内の分圧  $p$  を  $p = p_{eq}$  とするとこれらの関係は次式で表される[5]。

$$L = KSp_{eq} \quad (5.5)$$

$L$ : 真空容器からの気体の放出速度 [molecules/s]

$K$ : 分子数換算係数 ( $3.27 \times 10^{19}$  [molecules/l])

$S$ : 排気速度 [l/s]

$p_{eq}$ : 分圧 [Torr]

試料から放出されたガス粒子が試料へ再吸着しないとすると、試料昇温時における分圧の時間変化は次式で表される。

$$AN(t) + L = KSp + KV \frac{dp}{dt} \quad (5.6)$$

$A$ : 試料面積または照射面積 [ $m^2$ ]

$N$ : 気体の放出速度 [molecules/ $m^2$ /s]

$V$ : 真空容器の容積 [l]

式 (5.5) を式 (5.6) に代入すると次式が得られる。

$$AN(t) = KS(p - p_{eq}) + KV \frac{dp}{dt} = KSp + KV \frac{dp}{dt} \quad (5.7)$$

ここで、 $a = A/KV$ 、 $\tau = V/S$ 、 $p^* = p - p_{eq}$  とおくと次式が得られる。

$$aN(t) = \frac{dp^*}{dt} + \frac{p^*}{\tau} \quad (5.8)$$

$\tau$ : 排気の時定数 [s]

真空容器の排気速度が圧力の変化に比べて十分大きいとき、式 (5.8) は

$$N(t) = \frac{1}{a} \frac{p^*}{\tau} \quad (5.9)$$

のように表され、試料からの脱離速度は真空容器の分圧に比例することになる。したがって、分圧の温度変化を測定することで、試料温度による熱脱離の変化を調べることができる。

## 5.6 走査電子顕微鏡

本研究では、走査電子顕微鏡[6-8] (Scanning Electron Microscopy: SEM, 日立製作所, S-2150)を用いて水素・炭素混合イオンビーム照射後のタングステン表面の表面状態を観察した。本装置は、タングステンフィラメントを用いた電子銃を採用している。

エネルギーを持った電子を材料表面へ照射すると、電子と材料との相互作用により材料表面の厚さ数nm~数 $\mu\text{m}$ の領域から、二次電子、反射電子、オージェ電子やX線などが発生する。試料の厚さが入射電子の飛程よりも十分に薄い場合には、試料裏面から透過電子が得られる。これらの信号のうち、二次電子や反射電子を検出し試料表面の形状を観察する装置がSEMである。本研究では、二次電子を用いてタングステンの表面形状の変化を調べた。

タングステンフィラメントから放出された電子は、1-30 keV程度のエネルギーで加速され、集束レンズと対物レンズを用いて直径数nm程度まで細く収束される。電子銃の下には集束レンズがあり、この励磁を調節することで試料へ照射する電子線の電流量や直径を制御することができる。集束レンズの下には対物レンズがあり、試料上での電子線の径を調節し、電子線の焦点を合わせることができる。集束レンズと対物レンズの間には走査コイルが設置されており、これを用いて電子線を試料上で一次元または二次元方向へ走査したり、目的の場所にとどめたりすることができる。試料から発生した二次電子はシンチレータで検出され、光電子増倍管や増幅器を用いて電流信号として取り出される。

試料から発生した二次電子は低エネルギーであるため、発生領域が試料表面に近いほど多くの二次電子が放出される。入射する電子線の角度によって二次電子の発生場所が異なり、したがって試料表面から放出される二次電子の量も異なる。すなわち、電子線が試料に対して垂直に入射した場合には、二次電子は試料表面から深い部分で発生する。一方、電子線が試料に対して斜めに入射した場合には、二次電子は試料表面付近から発生するため、垂直に入射した場合と比べてより多くの二次電子が放出される。したがって凹凸のある試料では、一方向から照射された電子線は試料の各部分で異なる入射角を持つことになり、表面形状に応じて二次電子の発生量が異なる。このことが、二次電子像におけるコントラストの違いとして現れる。



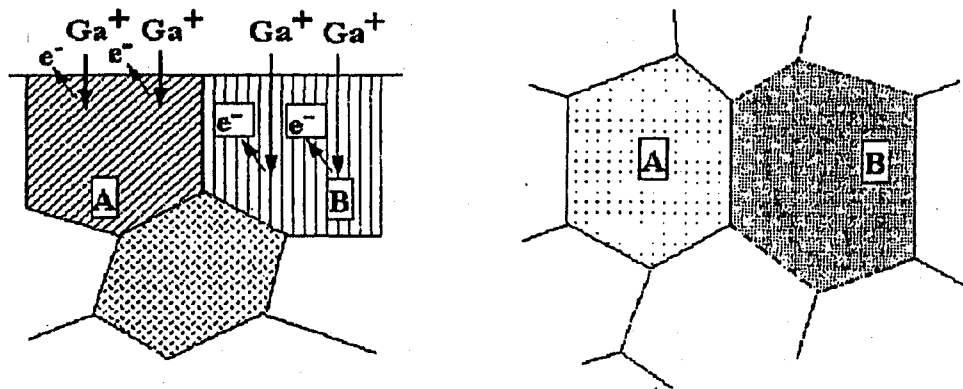
### 5.7 収束イオンビーム装置

本研究では、水素・炭素混合イオンビーム照射後、タングステン表面に形成されたプリスタの断面を観察するために、収束イオンビーム[9] (Focused Ion Beam: FIB, 日立ハイテクノロジーズ, FB-2000A) を用いてプリスタの断面を作成した。プローブビームには30 keV  $\text{Ga}^+$ を用いた。

FIBは細く絞ったイオンビームを用いて半導体、金属、高分子材料などの試料を加工するための装置である。FIBはnm オーダーの極微細な加工が可能であることから、半導体の不良解析や、透過電子顕微鏡用の試料作成に使用される。試料の加工には、第5.2節で述べたイオンビームによるスパッタリングを利用して行うため、応力を加えずに試料の微細加工が可能である。

イオン源は直径数nmのタングステン針、ガリウム金属を保持するためのリザーバ、ガリウム金属を加熱するためのヒータ、およびイオンビームを引き出すための引き出し電極から構成される。ガリウムの融点は29.8℃と低く室温ではおおむね液体であるが、温度が低くなると固化する可能性がある。これを防ぐためヒータを用いてガリウムを加熱し、液体状態を維持している。液体のガリウムはリザーバにためられており、タングステン針を伝わり先端で表面張力によりしずく状に維持される。タングステン針と引き出し電極間に電圧を印加し、これが作り出す電界により液体ガリウムからイオンが引き出される。タングステン針から引き出されたイオンビームは、タングステン針の中心部分で最も電流密度が高く、中心から離れるにしたがって電流密度が低くなるガウス分布をした電流密度の分布を持つ。そのため、引き出し電極の下には固定絞りが設置されており、外周部分の電流密度の低いイオンビームを遮断し、電流密度の高い中心部だけを試料に照射する構造となっている。また、イオンビームの光軸上には可動絞りが設置されている。これは数種類の直径の穴が開いたプレートであり、通過するイオンの量を制御することができる。

試料へガリウムイオンビームを照射すると、試料から中性粒子や二次イオン、二次電子などが発生する。FIBでは、試料から放出される二次電子を検出することにより、走査イオン顕微鏡 (Scanning Ion Microscopy: SIM) として使用することもできる。FIBでプリスタの断面を作成した後、SIMを用いてプリスタの断面観察を行った。図 5.3 に結晶方向の違いによるSIM像のコントラストへの影響を示す。SIM像は電子線を用いて観察するSEM像よりも原子番号や結晶方向に敏感であるため、組成の異なる領域が大きなコントラストの違いとして観察することができる。たとえば、結晶方位の異なるA、Bの結晶粒にガリウムイオンが入射された場合を考える。図 5.3 (a) に示すように、Aの結晶粒に比べてBの結晶粒ではより低次の指数面方向にそってガリウムイオンが入射されるとする。このような場合には、Bの結晶粒ではチャネリングを起こし易く、Aの結晶粒よりも試料内部に深く侵入する。そのため、Bの結晶粒では二次電子がAの結晶粒よりもより深い場所で発生する。Bの結晶



(a) ガリウムイオンの進入深さ (b) 観察されるコントラストの変化

図 5.3 結晶方向の違いによる SIM 像のコントラストへの影響

粒ではAの結晶粒に比べて試料外部へと放出される二次電子の量が少なくなり、図 5.3 (b) に示すようにBの結晶粒はAの結晶粒に比べて暗いコントラストで観察される。この多結晶組織が鮮明に観察される事は、タングステンに形成されるプリスタの断面観察を行う上で、結晶組織がプリスタの形成過程にどの様に関係しているのかを調べるのに非常に有効である。

プリスタの断面形成には、プリスタを含む領域をプローブ電流の高いイオンビームでくさび形に加工した。その後、断面を鮮明に見られるようにするため、直径を細く絞ったイオンビームにより断面の仕上げ加工を行った。プリスタの断面観察は、試料を $40^\circ$ に傾けて行った。

## 5.8 X線光電子分光法

本研究では、X線光電子分光法[10] (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS, 島津製作所, KRATOS-165) を用いて水素・炭素混合イオンビーム照射後のタングステン表面の炭素や酸素の化学的結合状態およびその深さ分布を測定した。X線には Mg K $\alpha$  線 (エネルギー: 1253.6 eV, エネルギー幅: 0.7 eV) を用いた。X線の照射面積は  $0.3 \times 0.7 \text{ mm}^2$  である。光電子のパスエネルギーは 40 eV とした。深さ方向分析にはイオンスパッタリング法を用いた。スパッタイオンには 3 keV Ar $^+$ を用いた。エミッション電流は 15 mA である。定量分析を行う際、測定信号からのバックグラウンドの除去には直線法を用いた。

材料に光を照射すると、材料中の電子が光のエネルギーを吸収し、材料表面からこの電子が放出される。この現象を光電効果と呼び、このとき発生する電子を光電子と呼ぶ。この光電子のエネルギーおよび強度分布を測定する方法が光電子分光法である。プローブにX線を用いた場合には、この分光法をXPSと呼ぶ。

図 5.4 に測定試料が金属材料の場合におけるエネルギー準位の模式図を示す。試料に対

してエネルギー  $h\nu$  を持ったX線を照射すると、光電効果により試料表面から内殻電子が放出される。このとき、試料から放出される光電子の運動エネルギー  $E_{kin}$  は次式で表される。

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \phi_{sp} \quad (5.10)$$

$h\nu$ : 入射したX線のエネルギー

$E_{bin}$ : 放出された電子の試料中における結合エネルギー

$\phi_{sp}$ : エネルギー分析器の仕事関数

実際の測定では、試料から電子が放出されても帯電しないようにするため、試料をアース電位に取る。また、電子のエネルギーを分析するための基準電位としてもアース電位を取る。これにより、図 5.4 に示すように、エネルギーの基準は試料と分析器のフェルミ準位となる。したがって、エネルギー分析器の仕事関数  $\phi_{sp}$  があらかじめ決定されていれば、入射する電子のエネルギー  $h\nu$  を一定とすることで、式 (5.10) から電子の結合エネルギー  $E_{bin}$  が求められる。軌道電子の結合エネルギー  $E_{bin}$  は元素ごとに決まった値をとるため、XPSにより元素の同定が可能となる。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子の化学的結合状態により変化する。したがって、この変化量を測定することで注目している元素の化学的結合状態の分析も可能である。

XPSでは、材料の内殻電子が励起できるだけのエネルギーを持ち、できる限りエネルギー幅の小さな特性X線を用いることが望ましい。そのため、一般的にはMg K $\alpha$ 線やAl K $\alpha$ 線 (エネルギー: 1486.6 eV, エネルギー幅: 0.85 eV) がよく使用される。

実際の測定において、アルゴンイオンによるエッチングの際、長時間続けてイオンビームを引き出し続けると、試料に流れるイオン電流が減少した。これは、何らかの理由でアルゴンイオンビームの粒子束または照射面積が変化したためであると考えられる。このような状況下では、正確な深さ分布を測定することは困難である。短時間の照射ではイオン電流の減少は発生しなかったため、10秒間のエッチングを繰り返した。例えば、30秒のエッチングを行う場合には、10秒のエッチングを3回繰り返した後に、XPSの測定を行った。このような方法を用いて、より正確な深さ分布の測定を行った。アルゴンイオンによるエッチング深さ

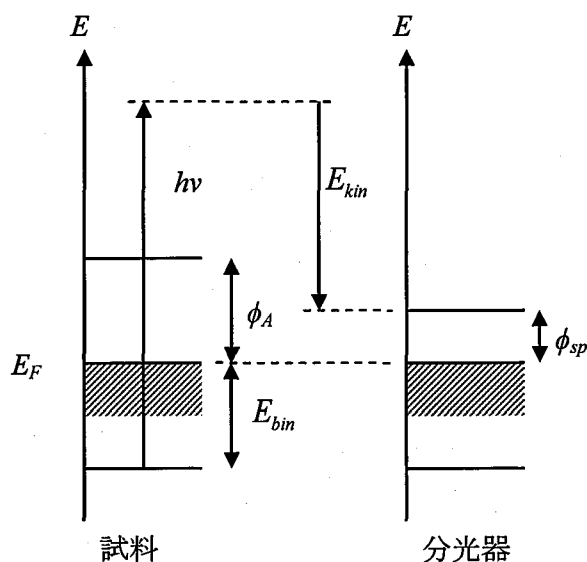


図 5.4 金属材料の場合におけるエネルギー準位の模式図[10]

はSIMSの場合と同様に、次節で述べる触針式表面形状測定法を用いて測定した。XPSによる測定は深さ数十nmまでエッチングを行えば十分であったが、この程度の深さでは触針式表面形状測定法によるエッチング深さの測定が困難であった。そこで、XPSによる測定終了後においても、10秒のアルゴンエッチングを繰り返し行い、2000秒までエッチングを行った後にエッチング深さを測定した。

## 5.9 触針式表面形状測定法

本研究では、触針式表面形状測定法[11,12]を用いて SIMS および XPS 測定後のスパッタ深さを測定した。試料表面に対して垂直に触針を立てて試料表面を走査すると、試料表面の凹凸に応じて触針が縦方向へ変位する。触針式表面計上測定法とは、このような方法により試料表面の形状を測定する方法である。したがって、SIMS や XPS によるスパッタ領域を触針が横切るように走査することで、スパッタされた深さを測定することができる。測定機器には Veeco 製の Dektak<sup>3</sup> を用いた。本研究で用いた Dektak<sup>3</sup> の垂直方向の測定範囲は 0.01-65.5  $\mu\text{m}$  であり、垂直分解能は 1 nm あった。水平方向の測定範囲は 0.05-30 mm であり、走査時間は 3-50 秒であった。触針の先端はダイヤモンド製であり、先端の曲率半径は 12.5  $\mu\text{m}$  であった。試料表面の凹凸測定の前には、標準試料を用いて校正を行った。

一般的に、触針には先端の曲率半径が 20  $\mu\text{m}$  程度のものが使用され、主としてダイヤモンドが使用される。触針を走査することで生じた縦方向の変位量を、例えば電気的な方法により増幅し記録することで、基準点(触針を落とした場所)に対してどの程度の凹凸が存在するかを調べることができる。触針には、試料表面との接触を確実にするために圧力が加えられる。この圧力がたとえわずかであったとしても、触針の曲率半径が非常に小さいため、試料表面には大きな圧力が加えられることになる。試料には触針による傷が発生し、正確な凹凸が測定できない可能性がある。したがって、測定試料に応じて適切な圧力を選択することが重要である。

### 5.9.1 XPS のアルゴンイオンによりスパッタされた深さの測定方法

図 5.5 に Dektak<sup>3</sup> を用いて測定した XPS 測定後のスパッタ深さを示す。アルゴンイオンによるエッチングの領域や深さを明確にするため、測定試料表面に 3 × 10 mm の矩形アパーチャを固定し、アルゴンイオンでエッチングされる領域を規定した。そのため、図 5.5 に示すように、幅~3 mm の領域にのみアルゴンイオンによるエッチングの跡が確認された。図 5.5 に示す測定では、アルゴンイオンによるエッチング深さは~60 nm と評価できる。エッチング後の表面には、軽水素・炭素混合イオンビームまたはアルゴンイオンビームの照射によると考えられる数 nm の粗さが存在している。そのため XPS による深さ分布には、この表面粗さが原因となる誤差が含まれている。

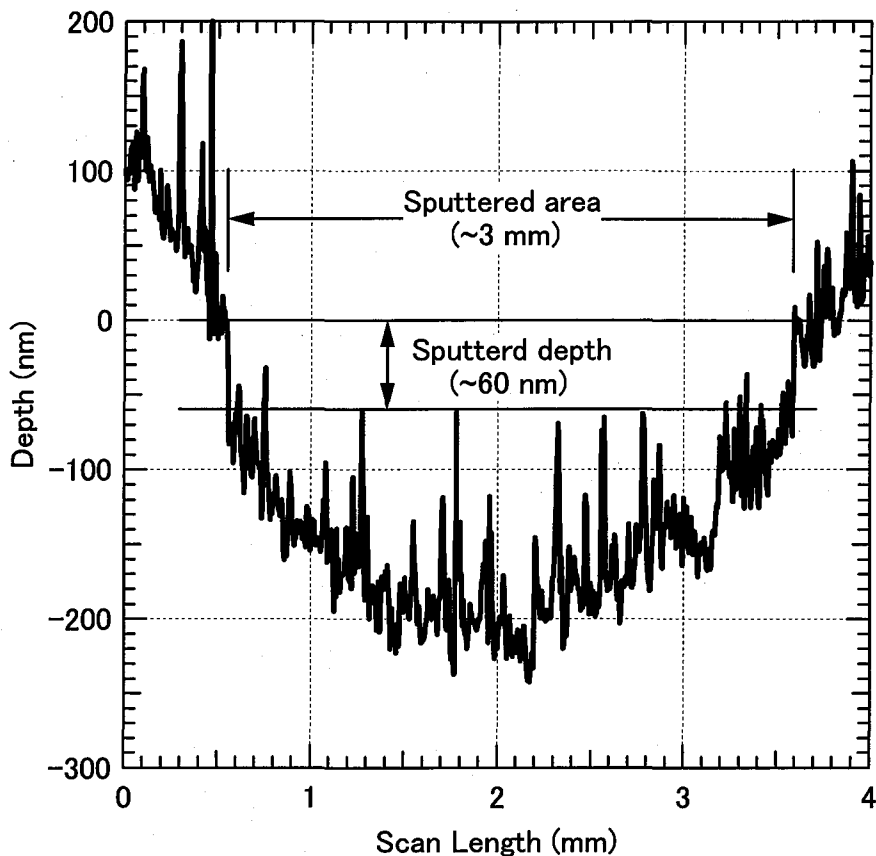


図 5.5 Dektak<sup>3</sup>を用いて測定した XPS 測定後のスパッタ深さ

### 5.9.2 SIMS によりスパッタされた深さの測定方法

図 5.6 に Dektak<sup>3</sup>を用いて測定した SIMS 測定後のスパッタ深さを示す。SIMS の測定では、細く絞ったセシウムイオンビームをラスタースキャンさせてスパッタしている。しかし図 5.6 に示すように、二次イオン測定部分では平らにスパッタされているわけではなく、スパッタ痕には $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の粗さが存在していることがわかる。したがって SIMS で測定した重水素の深さ分布には、このスパッタ表面の粗さが原因となる誤差が含まれている。

SIMS の測定では、第 5.2 節で述べたように、 $300 \times 300 \mu\text{m}$ のスパッタ領域のうち中央の 6% ( $\sim \phi 80 \mu\text{m}$ ) から二次イオンを検出した。そのため、Dektak<sup>3</sup>を用いてスパッタ痕の対角線上を走査し、中央付近の $\sim 80 \mu\text{m}$ の幅での平均深さを求めた。したがって図 5.6 に示す測定では、一次イオンによるスパッタ深さは $\sim 4.5 \mu\text{m}$ と評価できる。

### 5.10 まとめ

本章では、本研究で用いた表面分析の原理を説明し、実際の分析条件を述べた。

重水素イオン注入後、軽水素および重水素の深さ分布の測定には二次イオン質量分析法

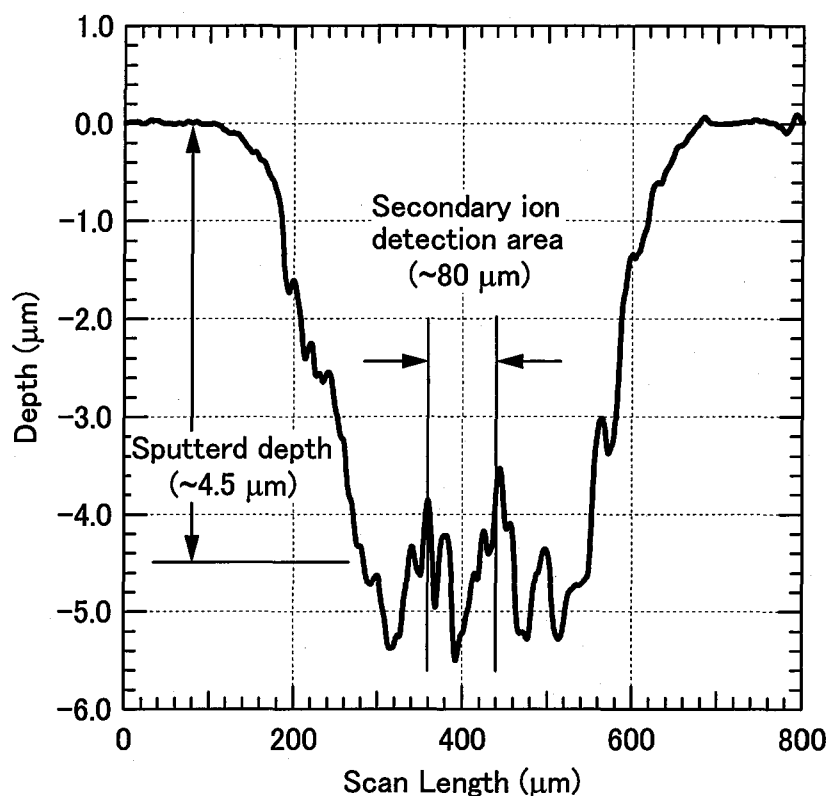


図 5.6 Dektak<sup>3</sup>を用いて測定した SIMS 測定後のスパッタ深さ

を使用した。この測定で得られた重水素信号強度の深さ分布を核反応法で測定した重水素密度の深さ分布と比較することで、重水素の信号強度を絶対量へ変換するための変換係数を求めた。この変換係数を用いることで、二次イオン質量分析法で得られた重水素の信号強度から重水素の密度を求めた。タングステン試料からの軽水素および重水素の放出特性は、昇温脱離測定法を用いて測定した。

水素・炭素混合イオンビーム照射後の表面状態は、走査電子顕微鏡を用いて観察した。表面に形成されたブリスタは収束イオンビーム装置を用いて断面を形成した。ブリスタの断面加工にはイオンビームを用いたため、機械加工の時に加わるような応力が発生しない。ブリスタの断面は走査イオン顕微鏡を用いて観察した。走査イオン顕微鏡では、結晶方位の違いがコントラストの違いとして鮮明に観察できる。タングステン表面の炭素や酸素の化学的結合状態とその深さ分布は X 線光電子分光法を用いて行った。二次イオン質量分析法および X 線光電子分光法で測定した後のスパッタ深さは、触針式表面形状測定法を用いて測定した。

#### 参考文献

- [1] 日本表面科学会 編, “二次イオン質量分析法”, 丸善 (1999).

- [2] 藤本文範, 小牧研一郎 共編, “イオンビームによる物質分析・物質改質”, 内田老鶴圃 (2000).
- [3] 大西考治, 折池靖浩, 吉原一紘 編, “固体表面分析 II”, 講談社 (1995).
- [4] 小間篤, 青野正和, 石橋幸治, 塚田捷, 常行真司, 長谷川修司, 八木克道, 吉信淳, “表面物性工学ハンドブック 第2版” 丸善 (2007).
- [5] P.A. Redhead, “Thermal desorption of gases” *Vacuum* **12** (1962) 203.
- [6] 日本表面科学会 編, “ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡” 丸善 (2004).
- [7] 日本表面科学会 編, “電子プローブ・マイクロアナライザー” 丸善 (1998).
- [8] 平野寛, 宮沢七郎, “よくわかる電子顕微鏡技術” 朝倉書店 (1992).
- [9] 平坂雅男, 朝倉健太郎 共編, “電子顕微鏡研究者のための FIB・イオンミリング技法 Q&A –ナノテクノロジーの推進役–” アグネ承風社 (2002).
- [10] 日本表面科学会 編, “X線光電子分光法” 丸善 (1998).
- [11] 権田俊一 監修, “薄膜作製応用ハンドブック” エヌ・ティー・エス (1995).
- [12] 日本学術振興会薄膜第131委員会 編, “薄膜ハンドブック” オーム社 (1983).

## 第6章 重水素蓄積への影響

### 6.1 はじめに

第1章で述べたように、実機におけるトリチウム蓄積の観点から、照射損傷を受けたタングステンへの水素同位体の蓄積量を評価することは非常に重要である。特に、ITERでは第一壁の温度が473-573 Kと低温となることが予想されており[1]、このような温度領域ではタングステン中の照射損傷へ捕獲されたトリチウムが脱離しにくい可能性がある。そこで本研究では、数百 keV の高エネルギー水素負イオンビームを用いて照射損傷を形成した試料へ重水素イオンを注入し、この重水素の深さ分布と放出特性について詳細に調べた。本章では、SIMS/NRA を用いて測定した重水素の深さ方向への定量分析、および TDS を用いて測定した重水素の放出特性を説明する。また、照射損傷を形成したタングステンの熱処理が深さ分布や放出スペクトルへおよぼす影響についても述べる。

### 6.2 実験方法と実験条件

300 keV H または 700 keV H により照射損傷を形成した試料に重水素イオンを照射した。重水素の照射条件は次のとおりである。重水素イオンの引き出し電圧は 1.0 kV、粒子束は  $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{ D}^+/\text{m}^2\text{s}$ 、照射量は  $5.0 \times 10^{23} - 1.6 \times 10^{25} \text{ D}^+/\text{m}^2$ 、試料温度は ITER 温度環境を想定し、すべての試料に対して 473 K で実験を行った[1]。試料温度を 473 K に保つため、試料の背面から IR ヒータを用いて試料の加熱を行った。イオン源内には炭素板を設置せずに重水素プラズマを生成し、重水素イオンビーム中の炭素量を 0.1 % 以下とした。

実験手順については次のとおりである。まず試料へ重水素イオンを照射する直前に、重水素イオンビームの粒子成分と粒子束の測定を行った。このとき、試料は試料導入チャンバー内に設置しており、このチャンバーは高真空に保たれている。その後、試料を照射チャンバーへ輸送し、試料への照射を行った。照射直後に、試料は試料導入チャンバーに輸送し、再び重水素イオンビームの粒子成分と粒子束の測定を行い、実験前後で大きな変化がないことを確認した。

### 6.3 SIMS による重水素深さ分布の測定

300 keV H および 700 keV H を用いて照射損傷を形成した試料へ重水素イオンを注入し、SIMS を用いて重水素の深さ分布を測定した。

図 6.1 (a) に重水素信号の深さ方向への変化を示し、図 6.1 (b) に TRIM コード[2]で計算した各試料の照射損傷の分布を示す。タングステン原子のはじき出しエネルギーには 38 eV を用いた[3]。図 6.1 (a) に示すように、照射損傷を形成していない試料では、深さ  $\sim 0.2 \mu\text{m}$  までの表面付近にのみ重水素が蓄積しており、これよりも深い部分では重水素の蓄積はほ



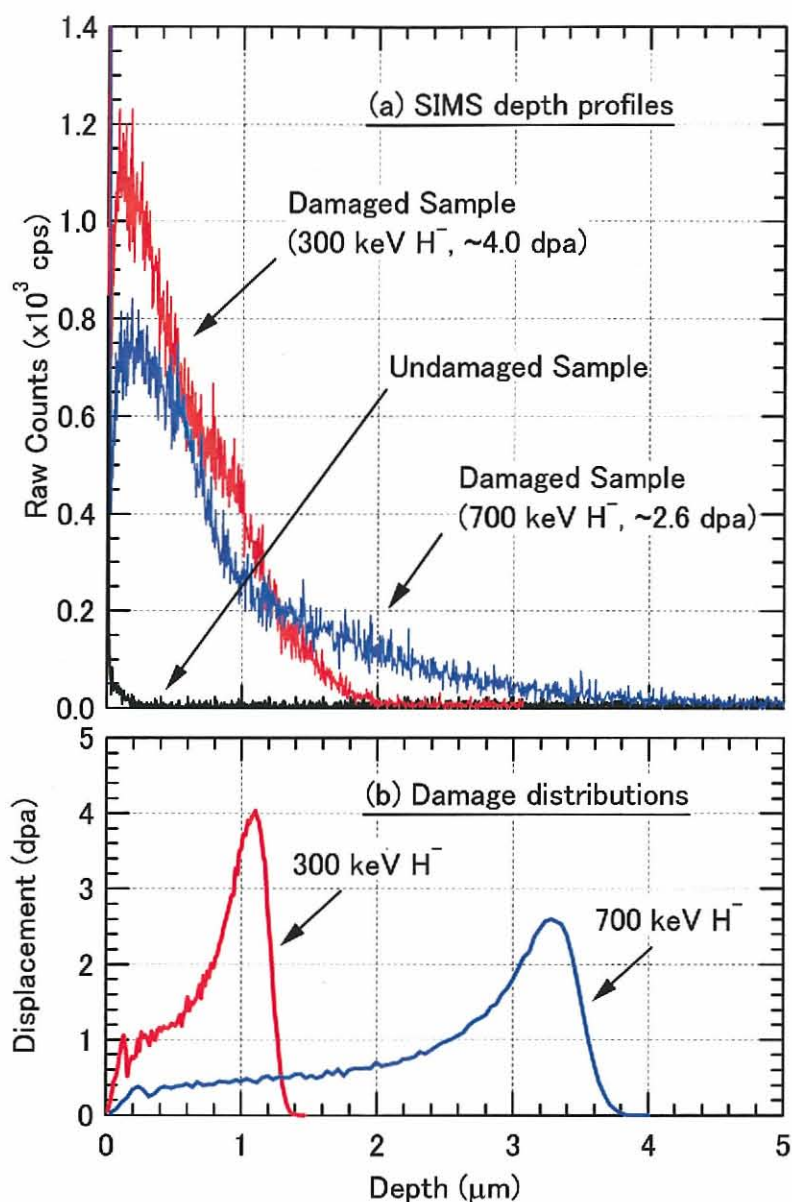


図 6.1 重水素信号の照射損傷深さ依存性

とんど観測されなかった。一方、照射損傷を形成した試料では、照射損傷を形成した範囲内において、重水素の蓄積量が大きく増加した。300 keV  $\text{H}^-$ で~4.0 dpaの照射損傷を形成した試料では、深さ~0.2  $\mu\text{m}$ に重水素のピークが存在し、その値は $\sim 1.1 \times 10^3$  cpsであった。700 keV  $\text{H}^-$ で~2.6 dpaの照射損傷を形成した試料においても、深さ~0.2  $\mu\text{m}$ に重水素のピークが存在したが、その値は300 keV  $\text{H}^-$ で照射損傷を形成した試料よりも小さく、 $\sim 0.7 \times 10^3$  cpsであった。この重水素信号の減少は、700 keV  $\text{H}^-$ で照射損傷を形成した場合、300 keV  $\text{H}^-$ の場合と比べて表面付近の照射損傷量が少ないからであると考えられる(図 6.1 (b))。深さ~0.2  $\mu\text{m}$ より深い領域では、照射損傷量が増加するにもかかわらず重水素の蓄積量が減少した。この理由については第 6.4 節で詳しく述べる。300 keV  $\text{H}^-$ で照射損傷を形成した試料

では、重水素は深さ $\sim 2 \mu\text{m}$ まで観測され、700 keV Hで照射損傷を形成した試料では、重水素は $\sim 4 \mu\text{m}$ とより深い位置まで観測された。これは、300 keV Hに比べて700 keV Hのほうがより深くまで照射損傷が形成されるためであると考えられる (図 6.1 (b))。また、照射損傷を形成した試料においても、照射損傷が形成されていない深い部分では、照射損傷を形成していない試料と同程度の蓄積量であった。したがって、注入した重水素は主に高エネルギー水素負イオンビームで形成した照射損傷に蓄積していると考えられる。

#### 6.4 重水素蓄積の照射量依存性

照射損傷を形成した試料へ重水素イオンを注入し、SIMS/NRA を用いてその深さ分布を測定した。実験には、300 keV Hを用いて $\sim 4.8 \text{ dpa}$ の照射損傷を形成した試料を使用した。

図 6.2 に $\sim 4.8 \text{ dpa}$ の照射損傷を形成した試料の重水素密度の深さ分布を示す。カラーで示した実線は重水素密度の深さ分布を示し、灰色で示した実線は300 keV Hにより形成される照射損傷の深さ分布を示す。

図 6.2 に示すように、SIMS/NRA で測定した重水素分布のピーク位置 ( $\sim 0.9 \mu\text{m}$ ) は、TRIM コードで計算した損傷分布のピーク位置 ( $\sim 1.1 \mu\text{m}$ ) に比べて、 $\sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度浅い位置に存在していた。ニッケルに対して、0.9 MeV  $\text{H}_3^+$ を用いて照射損傷を形成しながら重水素

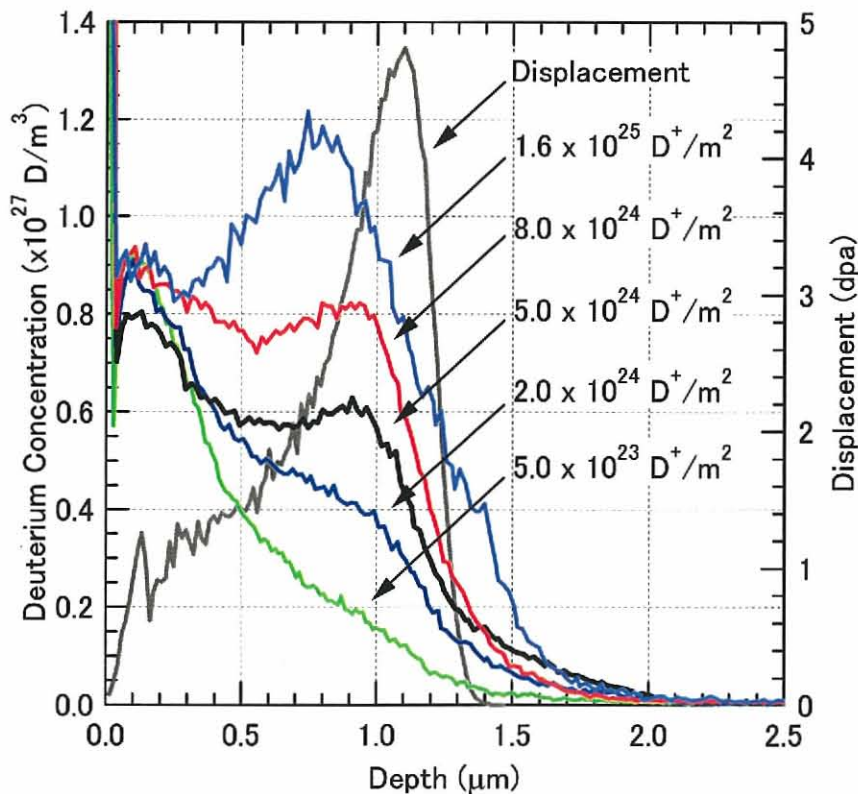


図 6.2  $\sim 4.8 \text{ dpa}$ の照射損傷を形成した試料の重水素密度の深さ分布

プラズマに曝し、NRA で重水素の深さ分布を測定した実験においても、重水素の深さ分布は TRIM コードで計算される損傷分布よりも浅い位置にピークが現れることが観測されている[4]。TRIM コードでは試料の温度が考慮されていないため、形成された照射損傷は形成された位置からの移動や回復が起こらない場合のシミュレーション結果である。しかし、第2章でも述べたように、材料内に形成された照射損傷は拡散や他の損傷との結合などにより、形成された場所から移動することがある[5]。このことが、重水素分布のピーク位置とシミュレーションによる損傷分布のピーク位置の違いとして現れたのではないかと考えられる。

試料表面付近 ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ) における重水素密度に関しては、 $5.0 \times 10^{23} \text{ D}^+/\text{m}^2$  の最も少ない重水素照射量で飽和した。このときの重水素密度は  $0.9 \times 10^{27} \text{ D}/\text{m}^3$  であった。重水素の蓄積量が捕獲サイトの密度と等しいと仮定すると、試料表面付近 ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ) での捕獲サイトの密度はタングステンの原子数に対して  $\sim 0.014 \text{ traps}/\text{W}$  ( $\sim 1.4\%$ ) であることがわかった。この領域での照射損傷量は  $\sim 1.0 \text{ dpa}$  であることから、捕獲サイトの生成率は  $\sim 1.4\%/\text{dpa}$  と求められる。

一方、深さ  $\sim 1.0 \mu\text{m}$  付近では、 $1.6 \times 10^{25} \text{ D}^+/\text{m}^2$  の最も多い重水素照射量においても、重水素の蓄積量は飽和しなかった。ここで、図 6.3 に SIMS で測定した  $\sim 4.8 \text{ dpa}$  の照射損傷を形成した後に重水素を注入した試料における軽水素信号の深さ分布を示す。カラーで示した実線は軽水素信号の深さ分布を示し、灰色で示した実線は  $300 \text{ keV H}$  により形成される照射損傷の深さ分布を示す。各試料間で比較しやすいようにするため、軽水素の信号は  $^{184}\text{W}$  の信号で規格化した。試料表面では軽水素の蓄積量は小さいが、深くなるにしたがって軽水素密度が増加し、深さ  $\sim 1.0 \mu\text{m}$  でピークを持つような分布であった。この分布は、TRIM コードで計算した  $300 \text{ keV H}$  による照射損傷の分布とよく一致していた。しかし、表面付近においても  $\sim 1.0 \text{ dpa}$  の照射損傷が形成されているにもかかわらず、軽水素はほとんど蓄積していなかった。一般に、注入されたイオンの分布は、表面付近は少なく飛程付近にピークを持つ分布となることが良く知られている。そのため、表面付近では軽水素の蓄積量が少なく、深さ  $\sim 1.0 \mu\text{m}$  付近に多くの軽水素が蓄積したものと考えられる。重水素の照射量増加にともない、深さ  $\sim 1.0 \mu\text{m}$  付近の軽水素密度は減少した。

表面付近ではほとんどの捕獲サイトが空いているため、 $5.0 \times 10^{23} \text{ D}^+/\text{m}^2$  と低い重水素の照射量においても重水素密度が飽和したと考えられる。一方  $\sim 1.0 \mu\text{m}$  の深い領域では、図 6.3 で見られるように、捕獲サイトには軽水素が蓄積しているため、重水素が捕獲されにくい状態にあるといえる。重水素が捕獲されるためには、捕獲サイトに捕獲された軽水素が脱離して捕獲サイトが空かなければならない。本実験では、試料温度が  $473 \text{ K}$  と低温であるため、捕獲された軽水素が脱離する速度は遅いと考えられる。したがって、深さ  $\sim 1.0 \mu\text{m}$  での重水素の蓄積が遅くなり、 $1.6 \times 10^{25} \text{ D}^+/\text{m}^2$  と高い照射量でも重水素密度が飽和しな

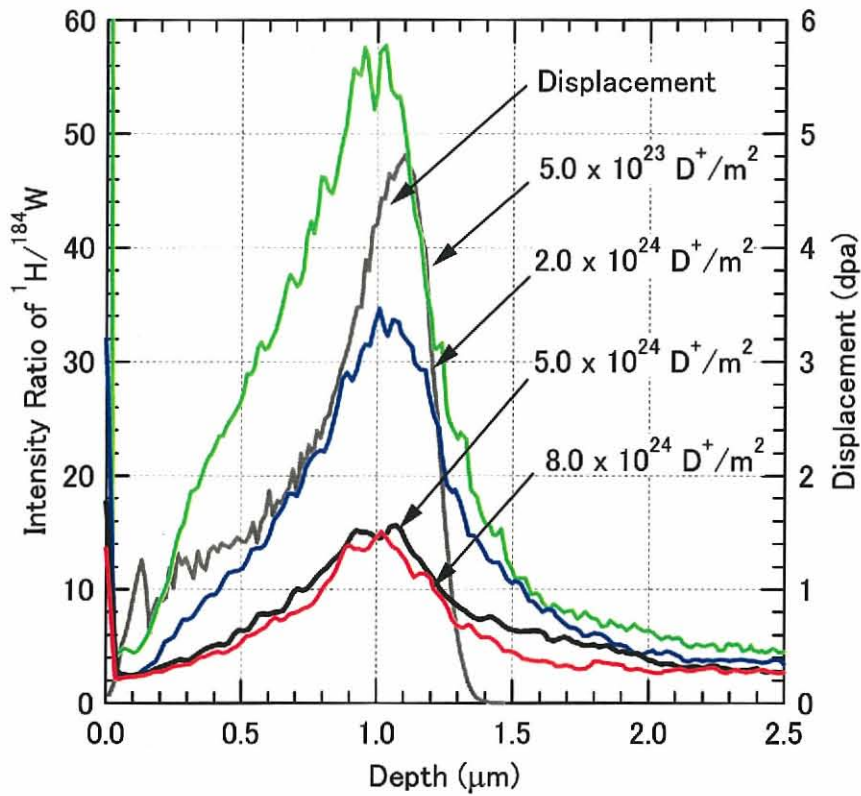


図 6.3 ~4.8 dpa の照射損傷を形成後に重水素を注入した試料の軽水素信号の深さ分布

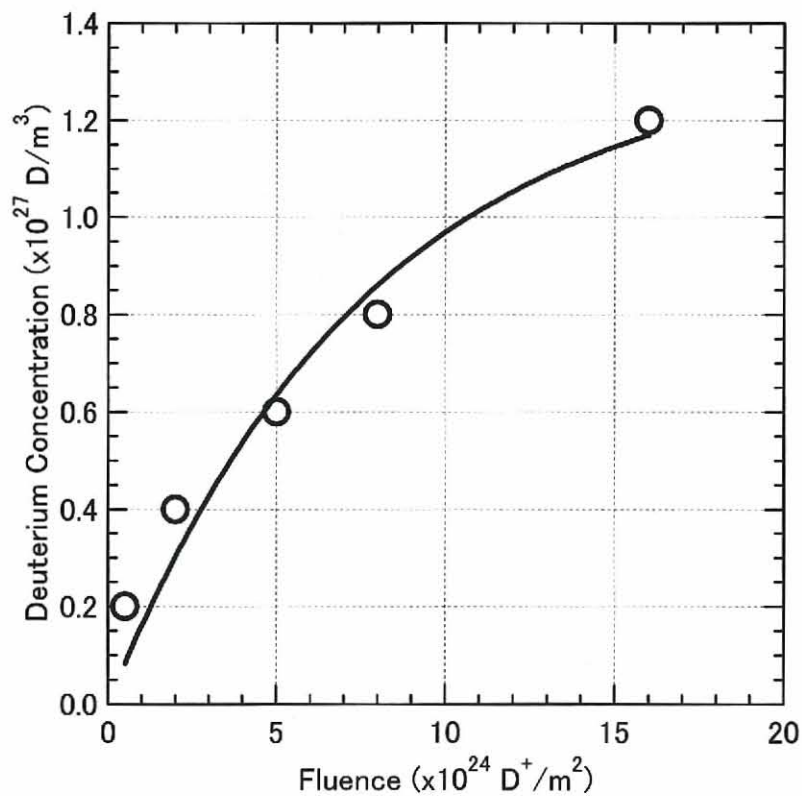


図 6.4 深さ~1.0 μm 付近の重水素密度の変化

ったと考えられる。

そこで、深さ~1.0 μm 付近の重水素密度の変化を、指数関数を用いてフィッティングすることにより、飽和重水素密度を推定した。捕獲サイトから脱離した軽水素が再捕獲されないとしてフィッティングを行った。その結果を図 6.4 に示す。このときのフィッティングの式は、

$$\left[ (1.3 \pm 0.2) \times 10^{27} \right] \left( 1 - \exp \left( - \frac{Fluence}{(7.8 \pm 2.6) \times 10^{24}} \right) \right) \quad (6.1)$$

であった。ここから求められる飽和重水素密度の推定値は  $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{27} \text{ D/m}^3$  であった。試料表面付近と同様に、重水素密度が捕獲サイトの密度と等しいと仮定すると、捕獲サイトの密度は  $2.1 \pm 0.3 \%$  であることがわかった。この値を用いると、~4.8 dpa の照射損傷に対する捕獲サイトの生成率は、 $0.4 \pm 0.1 \%/dpa$  と求められる。このことから、1 dpa を越えても捕獲サイトの密度は増加するが、捕獲サイトの生成率は dpa に対して比例せず、飽和傾向にあることがわかった。

### 6.5 重水素放出スペクトルの変化

タングステンからの重水素の放出スペクトルを測定するため、SIMS/NRA 測定を行った試料に対して TDS 測定を行った。図 6.5 に~4.8 dpa の照射損傷を形成した試料からの重水素の放出スペクトルを示す。重水素の照射量を  $5.0 \times 10^{23} - 8.0 \times 10^{24} \text{ D}^+/\text{m}^2$  に変化させたときの放出スペクトルである。比較のために、照射損傷を形成していない試料に対して、 $5.0 \times 10^{24} \text{ D}^+/\text{m}^2$  の重水素イオンを注入後、TDS スペクトルを測定した結果も示している。図 6.5 に示すように、重水素の照射量を増加されるにしたがって、重水素の放出量も増加した。いずれの照射量においても、放出スペクトルは単一のピークではなく、複数のピークが重なったような複雑な形状であった。

そこで、各試料の重水素放出スペクトルに対して、ガウス分布を用いてピーク分離を行った。その結果の一例を図 6.6 に示す。図 6.6 (a) は照射損傷を形成していない試料からの重水素放出スペクトルに対してガウス分布を用いてピーク分離を行った結果である。図 6.6 (b) には~4.8 dpa の照射損傷を形成した試料からの重水素放出スペクトルに対してガウス分布を用いてピーク分離を行った結果である。いずれも重水素の照射量を  $5.0 \times 10^{24} \text{ D}^+/\text{m}^2$  としたときの結果である。図 6.6 (a) より、照射損傷を形成していない試料では、~770 K (ピーク 1) および~860 K (ピーク 2) に放出ピークが存在することがわかった。図 6.6 (b) より、~4.8 dpa の照射損傷を形成した試料では、~770 K (ピーク 1) および~860 K (ピーク 2) の放出ピークに加えて、~920 K (ピーク 3) に放出ピークが新たに現れることがわかった。

重水素の照射量を変化させた他の3つの試料に対しても、同様にガウス分布を用いてピ

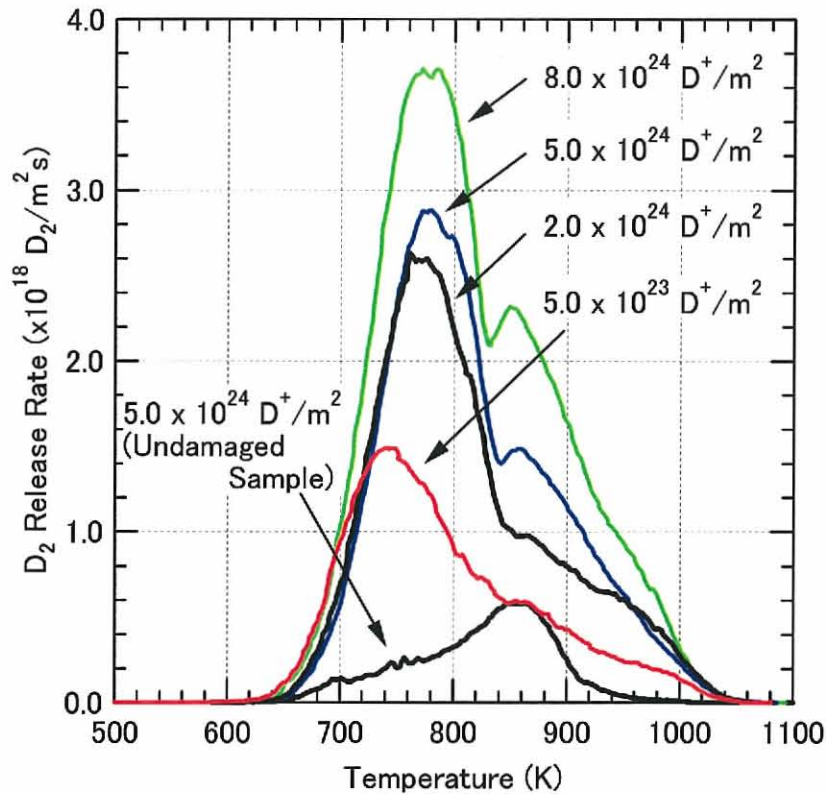
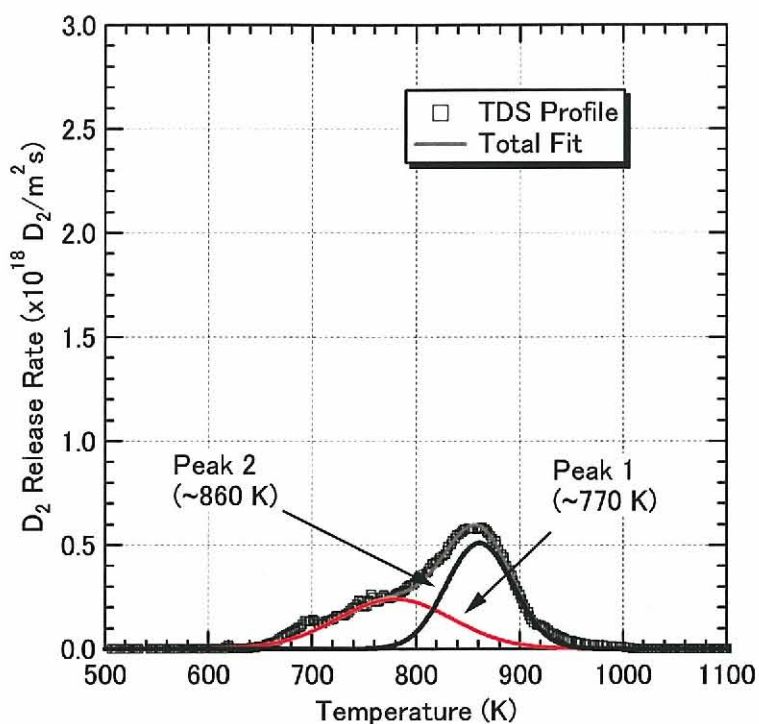
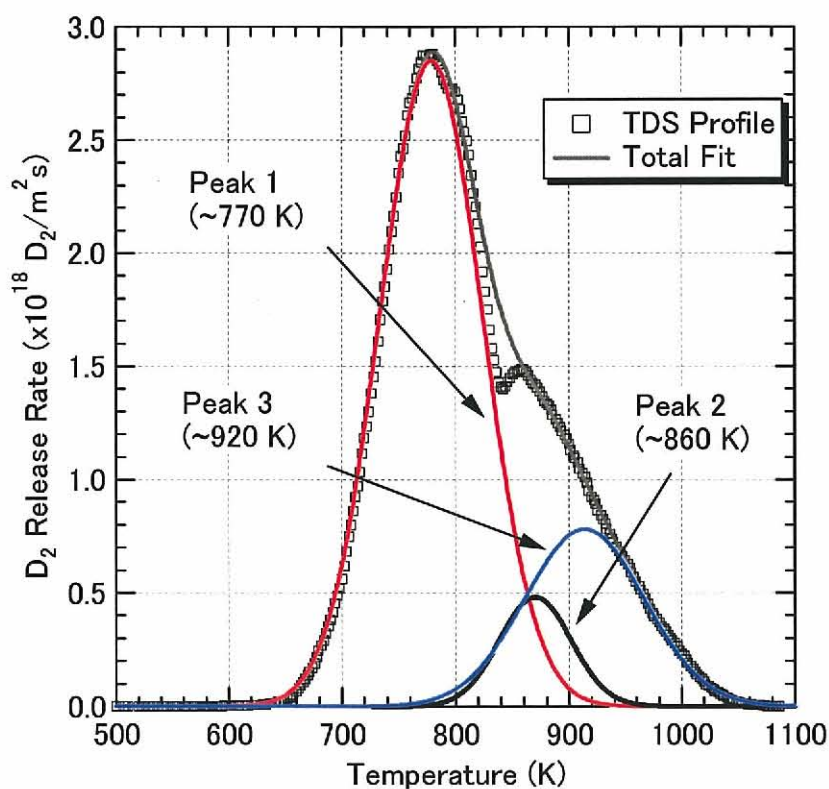


図 6.5  $\sim 4.8$  dpa の照射損傷を形成した試料からの重水素の放出スペクトル

ーク分離を行い、各放出ピークの重水素照射量の依存性を調べた。図 6.7 に $\sim 4.8$  dpa の照射損傷を形成した試料における各放出ピークの重水素照射量の依存性を示す。比較のため、照射損傷を形成していない試料の結果も示す。ピーク 1 ( $\sim 770$  K) に関して、同じ重水素の照射量 ( $5.0 \times 10^{24} \text{ D}^+/\text{m}^2$ ) では、 $\sim 4.8$  dpa の照射損傷の形成により約一桁多い重水素が蓄積していることがわかった。また、重水素の蓄積量は重水素の照射量とともに増加した。ピーク 2 ( $\sim 860$  K) に関して、重水素の照射量が同じ場合には、照射損傷を形成しても重水素の蓄積量にはほとんど変化が見られなかった。また、重水素の照射量を増加させても、蓄積量はほぼ一定であった。ピーク 3 ( $\sim 920$  K) に関しては、照射損傷を形成した試料にのみ存在し、重水素の照射量とともに蓄積量も増加した。したがって、ピーク 1 ( $\sim 770$  K) およびピーク 3 ( $\sim 920$  K) が照射損傷に蓄積した重水素の放出であると考えられる。Arkhipov らは  $10 \text{ keV H}^+$  により照射損傷を形成後、 $500 \text{ K}$  で重水素プラズマに曝し、TDS 測定を行った。その結果、 $760 \text{ K}$  付近のピークが照射損傷により増加することが観測された[6]。この温度は、本実験結果のピーク 1 ( $\sim 770$  K) によく一致する。ピーク 2 ( $\sim 860$  K) に関しては、照射損傷を形成しても重水素の蓄積量に変化しなかったことから、タングステン材料に存在する結晶粒界や、重水素とともに打ち込まれた炭素などの不純物からの放出ではないかと思われる。



(a) 照射損傷を形成していない試料からの放出スペクトル



(b) ~4.8 dpa の照射損傷を形成した試料からの放出スペクトル

図 6.6 ガウスフィッティングによる TDS 放出スペクトルのピーク分離

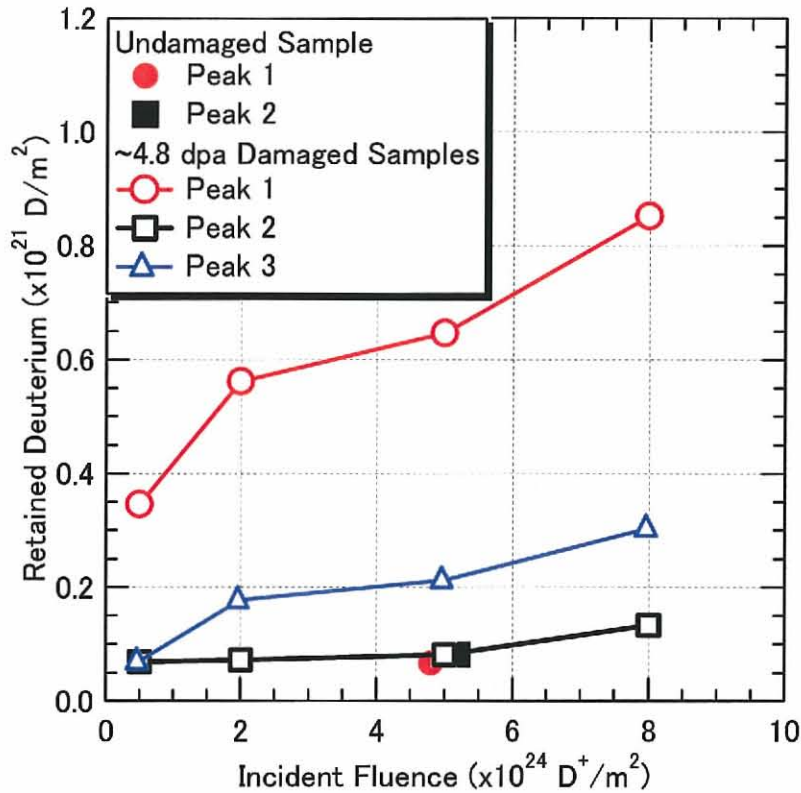


図 6.7 ~4.8 dpa の照射損傷を形成した試料における各放出ピークの照射量依存性

## 6.6 重水素蓄積への熱処理の影響

300 keV Hにより照射損傷を形成した試料に対して熱処理を行った後、重水素イオンを注入し、SIMS/NRA を用いて重水素の深さ分布を測定した。重水素の照射量は  $5.0 \times 10^{24} \text{ D}^+/\text{m}^2$  である。熱処理の温度は 673 K および 1173 K であり、熱処理の時間は 1 h および 10 h である。第 2.4 節で述べたように、673 K および 1173 K はそれぞれステージ III およびステージ IV の回復が完了する温度である[5,7-9]。

### 6.6.1 673 K による熱処理の影響

図 6.8 に 673 K で 1 h および 10 h 熱処理した試料の重水素密度の深さ分布を示す。試料には、300 keV Hで~4.2 dpa の照射損傷を形成した試料を用いた。比較のため、熱処理を行わずに重水素イオンを注入した試料 (~4.8 dpa) の分布も示す。1 h および 10 h 熱処理した試料の重水素密度の深さ分布を比較すると、両試料間で深さ分布に大きな違いは見られず、ほぼ同様の分布であった。したがって、673 K の熱処理は 1 h でほぼ完了していると考えられる。しかし、10 h の熱処理を行っても、重水素の密度は照射損傷がないときの密度までは減少しなかった。

表面付近の重水素密度は、673 K で熱処理することにより 40-60 %減少し、 $0.3-0.5 \times 10^{27}$



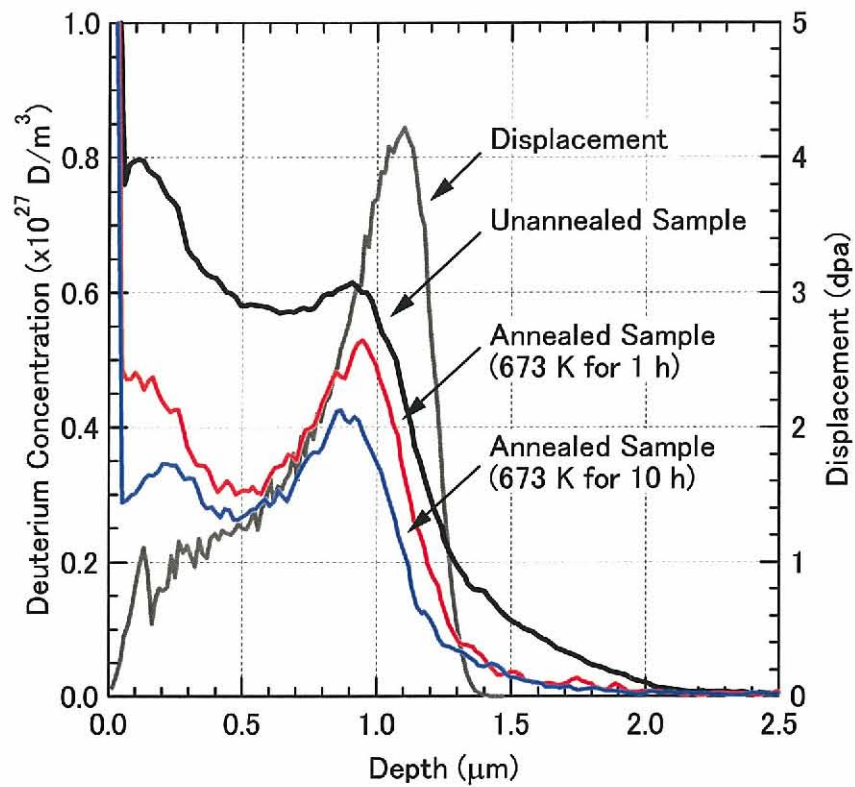


図 6.8 673 K で 1 h および 10 h 熱処理した試料の重水素の密度の深さ分布

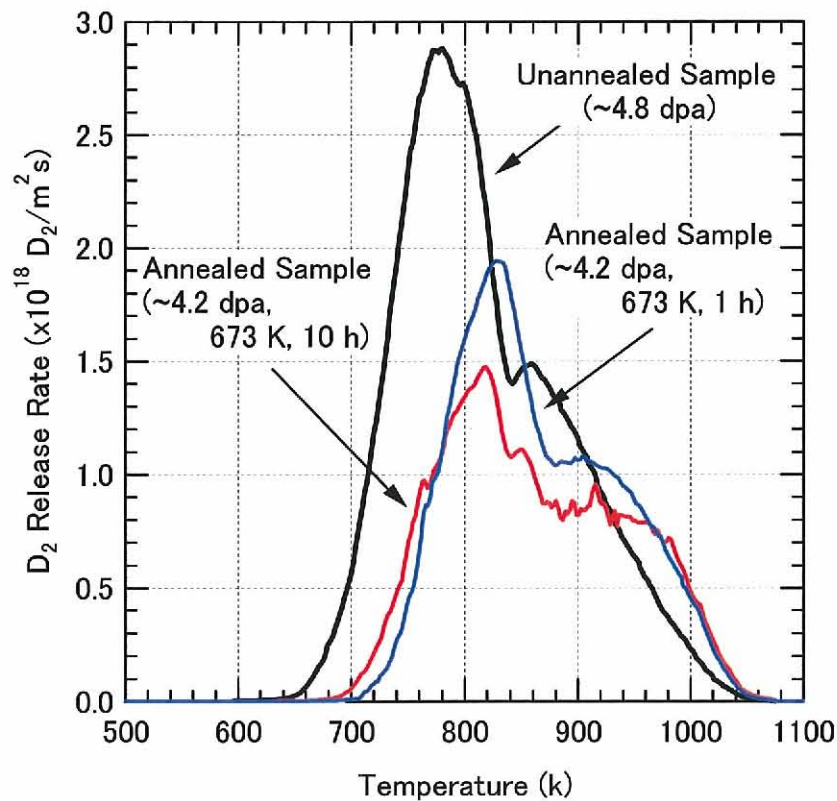


図 6.9 673 K で 1 h および 10 h 熱処理した試料からの重水素放出スペクトル

$D/m^3$ であった。この値から算出される捕獲サイトの密度は0.4-0.8%である。深さ $\sim 1.0 \mu m$ では、第6.4節でも述べたように捕獲サイトに軽水素が蓄積している可能性があるため、重水素の飽和密度と捕獲サイトの密度を求めることが困難であった。

SIMS/NRAの測定後、TDSを用いて重水素の放出特性を測定した。図6.9に673 Kで1 hおよび10 h熱処理した試料からの重水素放出スペクトルを示す。673 Kで1 hおよび10 hアニールすることで、重水素の放出量は減少した。しかしながら、アニールをしていない試料と比べると、高温側へのピークのシフトが見られたが、重水素放出スペクトルの形状が変化するなど、重水素の放出スペクトルに大きな違いは見られなかった。

第2.4.1節でも述べたように、673 Kで熱処理すると $\langle 110 \rangle$ 亜鈴型格子間原子の拡散し、この格子間原子が主に原子空孔と対消滅するという回復が発生する[5,7]。しかし、この温度では原子空孔が拡散しないため、格子間原子と対消滅しなかった原子空孔は消滅せずに残存している[8]。したがって、このような原子空孔が重水素の捕獲サイトとして存在していると考えられる。

### 6.6.2 1173 Kによる熱処理の影響

図6.10に1173 Kで1 hおよび10 h熱処理した試料の重水素密度の深さ分布を示す。試料には、300 keV H<sup>+</sup>で $\sim 4.5$  dpaの照射損傷を形成した試料を用いた。比較のため、熱処理を行わずに重水素イオンを注入した試料( $\sim 4.8$  dpa)の分布、および1173 Kで1 hアニール後に $5.0 \times 10^{23}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>照射した試料の分布も示す。1 hおよび10 h熱処理した試料の重水素密度の深さ分布を比較すると、両試料間で深さ分布に大きな違いは見られず、ほぼ同様の分布であった。したがって、673 Kの熱処理と同様に、1 hの熱処理を行うことで、1173 Kの熱処理はほぼ完了していると考えられる。しかし、10 hの熱処理を行っても、重水素の密度は照射損傷がないときの密度までは減少しなかった。

表面付近の重水素密度は、1173 Kで熱処理することにより80-90%減少し、 $0.1-0.2 \times 10^{27}$  D/m<sup>3</sup>であった。この値から算出される捕獲サイトの密度は0.2-0.4%である。ここで、TDSの測定結果から、1173 Kで熱処理を行った場合には、照射損傷の形成で用いたタングステン内部の軽水素はすべて試料から放出されていると考えられる。また、図6.10からわかるように、重水素の照射量を1桁増加させても、重水素の深さ分布に大きな変化は見られなかった。したがって、1173 Kで熱処理を行った試料については、すべての捕獲サイトは重水素で満たされていると考えられる。したがって、深さ $\sim 1 \mu m$ における重水素の飽和密度は、1173 Kの熱処理を行うことで $\sim 85$ %減少し、 $\sim 0.2 \times 10^{27}$  D/m<sup>3</sup>である。この値から捕獲サイトの密度は $\sim 0.4$ %と算出される。

SIMS/NRAの測定後、TDSを用いて重水素の放出特性を測定した。図6.11に1173 Kで1 hおよび10 h熱処理した試料からの重水素放出スペクトルを示す。1 hおよび10 h熱処理

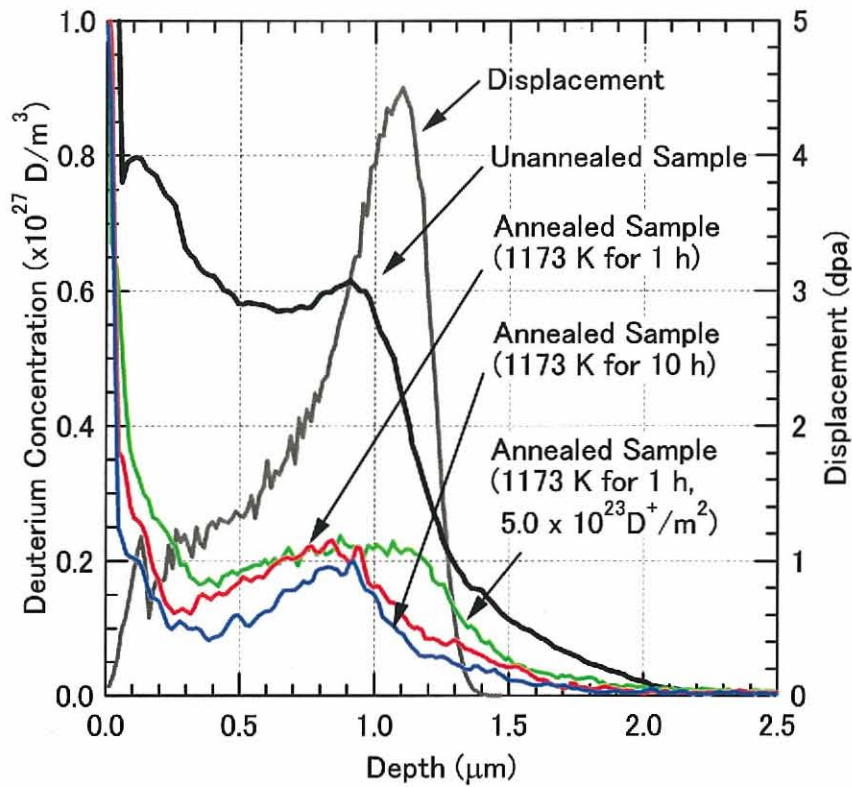


図 6.10 1173 K で 1 h および 10 h 熱処理した試料の重水素の密度の深さ分布

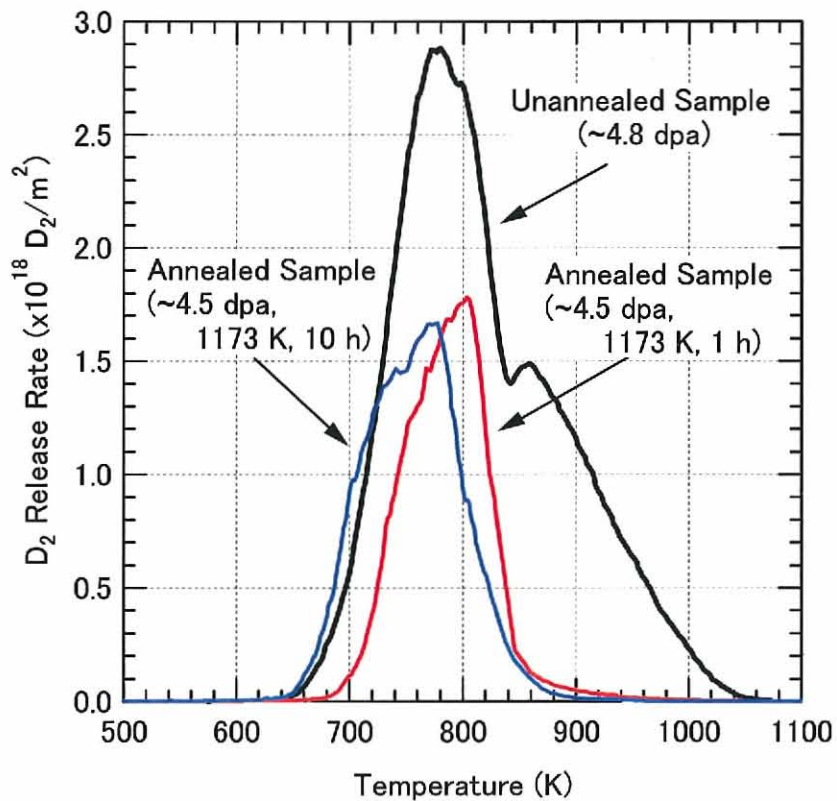


図 6.11 1173 K で 1 h および 10 h 熱処理した試料の TDS スペクトル

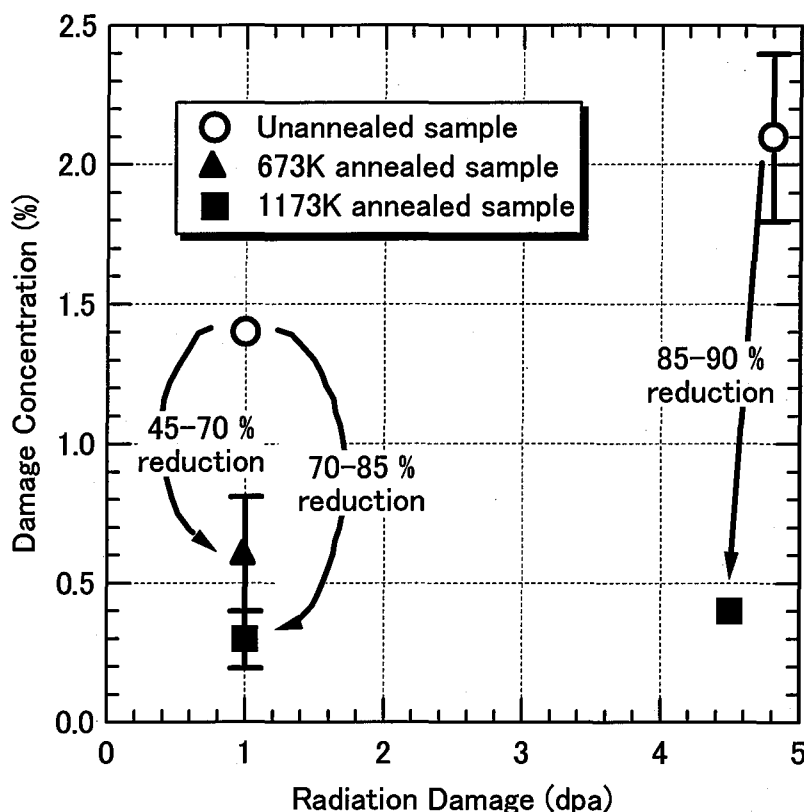


図 6.12 673 K および 1173 K の熱処理による損傷量の減少量

した試料では、図 6.6 で見られたような $\sim 860$  K および $\sim 920$  K のピークはほぼ消滅しており、760-800 K 付近に単一のピークのみが存在した。したがって、1173 K の熱処理により $\sim 920$  K のピークに対応する照射損傷が消滅した可能性がある。これについては、第 8.4 節で考察を行う。

第 2.4.2 項で述べたように、1173 K で熱処理すると原子空孔の拡散が発生し、原子空孔は互いに集まり原子空孔の集合体であるクラスターを形成する[9,10]。したがって、1173 K で熱処理することにより原子空孔の集合体が形成され、これが重水素の捕獲サイトとして残存していると考えられる。

最後に、673 K および 1173 K 熱処理による照射損傷の減少量を図 6.12 に示す。

## 6.7 まとめ

本章では、高エネルギー水素負イオンビームで照射損傷を形成したタングステンに対して、1 keV の重水素(主に  $D_3^+$ )イオンを試料温度 473 K で注入し、照射損傷に蓄積する重水素の蓄積量、および捕獲サイトの密度を求めた結果を述べた。

照射損傷を形成することで、形成された範囲内で重水素の蓄積量が大きく増加することが明らかとなった。

300 keV 水素負イオンビームにより~4.8 dpa (表面: ~1 dpa) の照射損傷を形成した試料において、試料表面では低照射量で重水素密度が飽和した。このときの重水素の密度は  $0.9 \times 10^{27}$  D/m<sup>3</sup> であり、ここから算出される捕獲サイトの密度は、タングステンの原子数に対して~1.4%であった。一方~1.0 μm 付近では、 $1.6 \times 10^{25}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup> の照射量においても、重水素の密度は飽和しなかった。これは、照射損傷の形成に使用した軽水素が照射損傷に蓄積しており、捕獲サイトでの同位体交換によりゆっくりと重水素密度が増加したためであると考えられる。そこで、~1.0 μm 付近での飽和重水素密度はフィッティングを用いて推定した。その結果、飽和重水素密度は  $\sim 1.3 \times 10^{27}$  D/m<sup>3</sup>、捕獲サイトの密度は~2.1%であることがわかった。捕獲サイトの生成率については、~1 dpa の照射損傷を形成した場合には~1.4%/dpa であり、~4.8 dpa の照射損傷を形成した場合には~0.4%/dpa であった。このことから、~1 dpa 以上の照射損傷を形成しても、捕獲サイトの密度は増加するが、捕獲サイトの生成率は dpa に比例せず、飽和傾向にあることがわかった。

重水素の放出スペクトルを測定し、ガウスフィッティングを用いてピーク分離を行った。その結果、照射損傷を形成することで~770 K 付近の放出ピークが増加すること、および~920 K 付近の放出ピークが新たに現れることがわかった。また、これらのピークは重水素の照射とともに増加することもわかった。したがって、これら2種類の放出が照射損傷からの放出であると考えられる。

~4.2 dpa および~4.5 dpa の照射損傷を形成した試料をそれぞれ 673 K および 1173 K で熱処理を行い、熱処理が重水素蓄積へおよぼす影響を調べた。その結果、673 K で熱処理することで重水素密度は 45-70 %減少し、1173 K で熱処理することで重水素密度は 70-90 %減少した。また、1173 K で熱処理することにより、~920 K 付近の放出ピークに起因する照射損傷が消滅することがわかった。

### 参考文献

- [1] H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, and K. Sato, "Plasma facing and high heat flux materials – needs for ITER and beyond", *J. Nucl. Mater.* **307-311** (2002) 43.
- [2] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon, New York, (1985).
- [3] W. Eckstein, "Computer Simulation of Ion-Solid Interaction", Springer Series in Material Science, vol. 10, Springer, Berlin, (1991).
- [4] I. Takagi, H. Fujita, K. Yoshida, K. Shin, and K. Higashi, "Observations of trapped deuterium in nickel bombarded with 3He and hydrogen ions at an elevated temperature", *J. of Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 1411.

- 
- [5] H. Schults, "Point defects in body-centered cubic transition metals", *Mater. Sci. Eng.* **3** (1968/69) 189.
- [6] I.I. Arkhipov, S.L. Kanashenko, V.M. Sharapov, R.Kh. Zalavutdinov, and A.E. Gorodetsky, "Deuterium trapping in ion-damaged tungsten single crystal", *J. Nucl. Mater.* **363-365**, (2007) 1168.
- [7] M. J. Attardo, J.M. Galligan, and J.G.Y. Chow, "Interstitial removal in stage-III recovery of neutron-irradiated W", *Phys. Rev. Letters* **19** (1967) 73.
- [8] D. Jeannotte and J. M. Galligan, "Energy of motion of vacancies in tungsten", *Phys. Rev. Letters* **19** (1967) 233.
- [9] D. Jeannotte and J. M. Galligan, "A study of radiation damage in tungsten", *Acta Metallurgica* **18** (1970) 71.
- [10] H. Eleveld and A. van Veen, "Void growth and thermal desorption of deuterium from voids in tungsten", *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 1421.

## 第7章 表面形状へおよぼす影響

### 7.1 はじめに

第6章では、照射損傷を形成したタングステン試料に対して、重水素の蓄積量や放出特性を詳細に調べた結果を述べた。本章では、照射損傷が形成されたタングステンが周辺プラズマに曝された場合に、タングステン表面の形状変化、特にプリスタ形成にどのような影響が現れるかについて、実験的に調べた結果を説明する。また、試料表面に形成されたプリスタの断面観察から、結晶粒界への水素同位体蓄積の影響を考察した結果についても述べる。

照射損傷がプリスタ形成へおよぼす影響を調べるため、本研究では大きく分けて2種類の水素・炭素混合イオンビームの照射実験を行った。まず、照射損傷を形成するための水素負イオンビームのエネルギーを一定、すなわち照射損傷が形成される深さを一定として照射損傷量を変化させた場合について、プリスタ形成へおよぼす影響を調べた。次に、照射損傷量のみを一定として水素負イオンビームのエネルギーのみを変化させた場合、すなわち照射損傷が形成される深さを変化させた場合についてプリスタ形成へおよぼす影響を調べた。

### 7.2 プリスタの形成機構

低エネルギー・高照射量の水素同位体イオンまたはプラズマをタングステンに照射すると、タングステン表面にはプリスタと呼ばれるドーム状のふくらみや結晶粒の放出(台形状のプリスタ)が発生することがよく知られている[1-17]。図7.1にタングステン表面に形成されたプリスタの断面を示す。これは、高純度タングステン応力除去材に1 keVの水

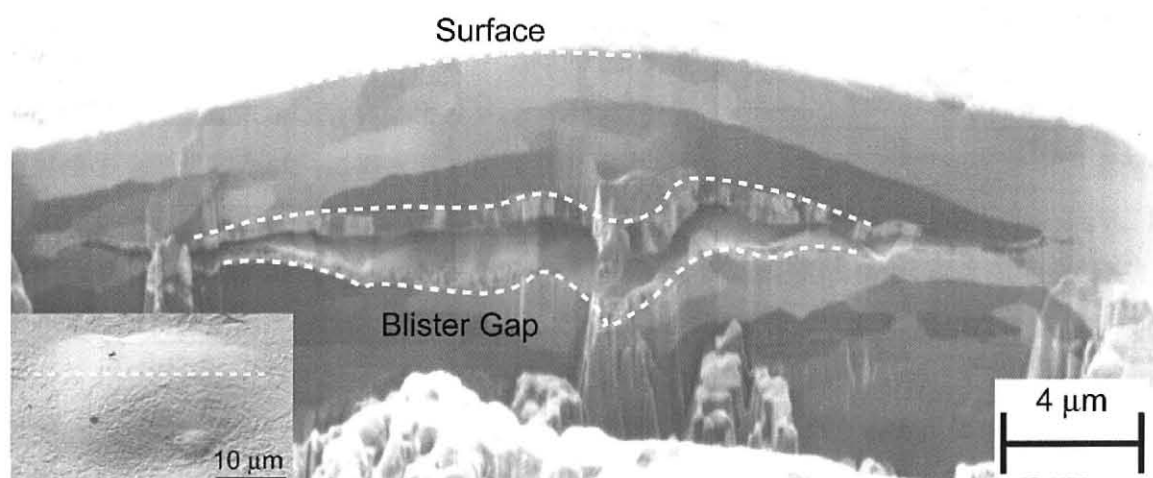


図 7.1 高純度タングステン応力除去材に形成されたプリスタの断面図

素・炭素混合イオンビーム (炭素量: ~0.8%) を、試料温度を 673 K に固定して、 $10^{25} \text{ H}^+/\text{m}^2$  照射した試料である。プリスタ断面の加工には FIB を用いており、断面の観察には SIM を用いている。SIM 像ではコントラストの違いは結晶方向に大きく依存するため、電子ビームを用いた SEM などと比べて結晶粒の違いがより鮮明にコントラストの違いで表される。したがって、異なるコントラストの境界が結晶粒界を示す。また、ガリウムイオンビームによるスパッタリングを利用して試料を加工しているため、亀裂の上側や下側表面にガリウムとタングステンによる柱状構造の堆積層が形成されている。図 7.1 に示すように、この高純度タングステン応力除去材は厚さ~2  $\mu\text{m}$  程度の薄い層状の結晶粒が積み重なった構造である。プリスタ形成の原因となった亀裂は、薄い結晶粒と結晶粒の間、すなわち結晶粒界で発生していることがわかる。また、亀裂が形成された位置は試料表面から深さ~4  $\mu\text{m}$  であった。これは、水素イオンの飛程 (イオンビームの主成分である 0.3 keV  $\text{H}^+$  で~4 nm) よりも十分深い位置である。したがって、タングステンに入射された水素同位体イオンは、飛程付近にのみ多く蓄積するのではなく、熱拡散により飛程よりも深い位置まで拡散し、主に結晶粒界に蓄積すると考えられる。これにより、結晶粒界では亀裂が発生すると考えられている。

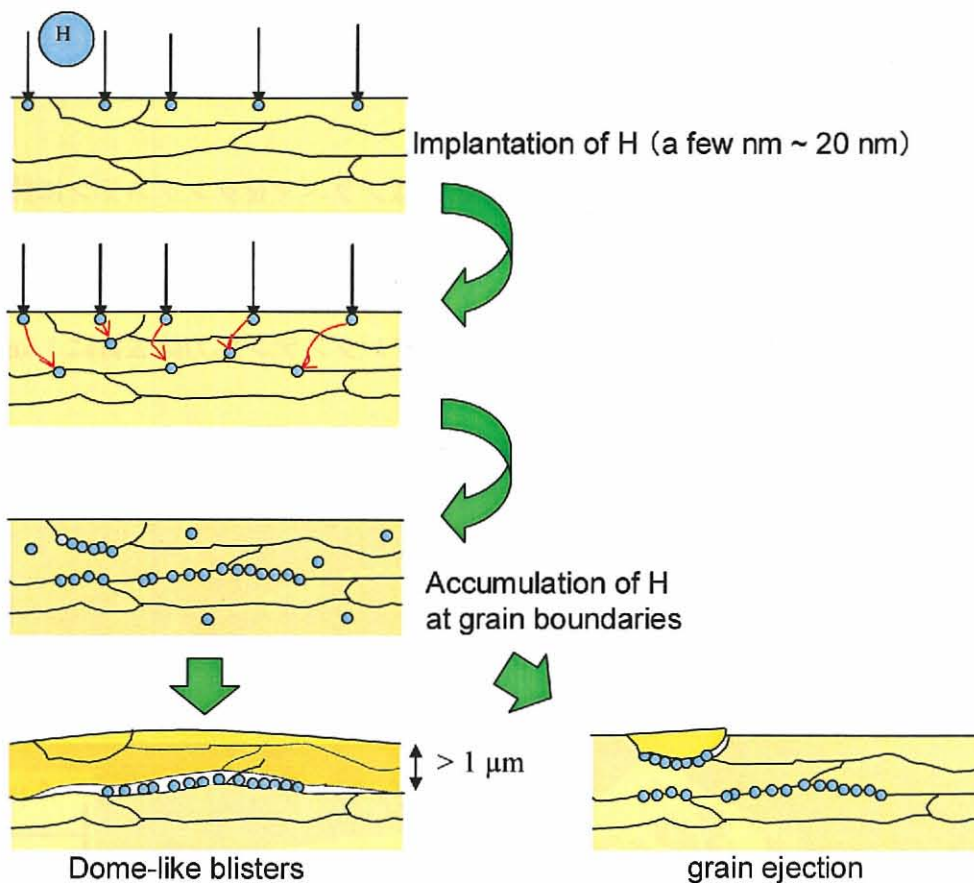


図 7.2 プリスタ形成および結晶粒放出のメカニズム



上述の結果から、現在考えられているブリスタ形成のメカニズムを図 7.2 に示す。まず、タングステンへ水素同位体イオンを照射すると、深さ数 nm - 20 nm の試料表面層へ水素同位体イオンが注入される。注入された水素同位体は熱拡散により試料内部へ拡散し、主に結晶粒界へ蓄積する。蓄積した水素同位体の圧力により、結晶粒界では亀裂が発生する。一方、注入された水素同位体は結晶粒界だけではなく、結晶粒にも蓄積する。そのため、結晶粒に蓄積した水素同位体の圧力により、タングステンには四方八方へ膨張する力が働く。しかしながら、左右および深さ方向へは膨張することができないため、結晶粒界で発生した亀裂からタングステンが表面方向へ膨張することになる。このようにして、ドーム状のブリスタや、結晶粒の放出（台形状のブリスタ）が発生すると考えられている。

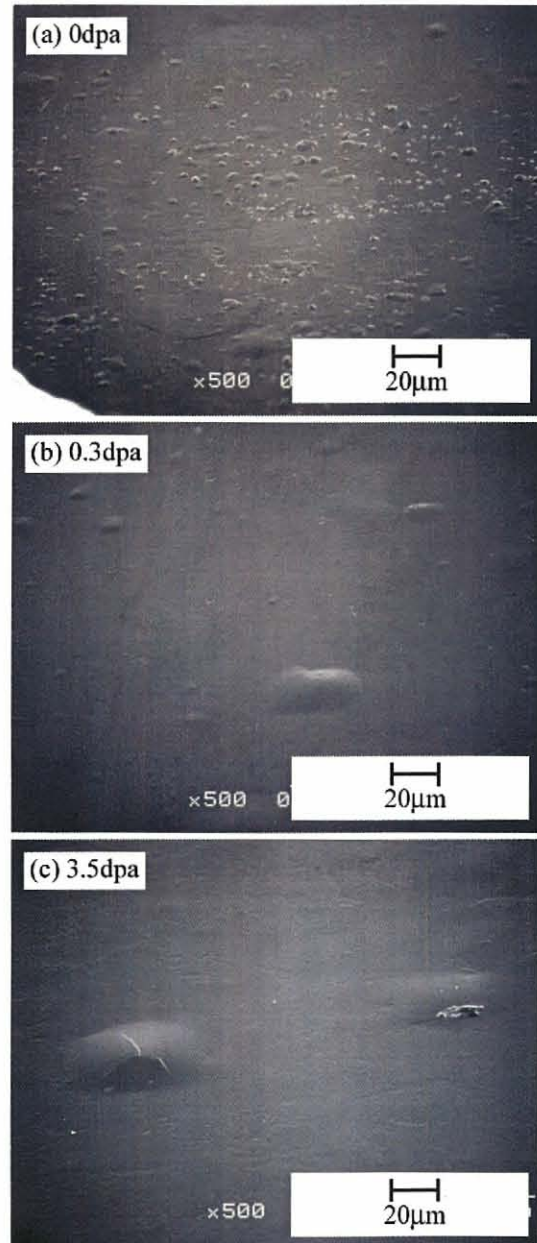


図 7.3 ブリスタの照射損傷量依存性

### 7.3 実験方法と実験条件

300 keV または 700 keV H<sup>+</sup>により照射損傷を形成した試料に軽水素・炭素混合イオンビームを照射した。軽水素・炭素混合イオンビームの照射条件は次のとおりである。軽水素イオンの引き出し電圧は 1.0 kV、粒子束は  $\sim 2.2 \times 10^{20}$  H<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>s、照射量は  $\sim 7.5 \times 10^{24}$  H<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>、試料温度は ITER 温度環境を想定し、すべての試料に対して 473K で実験を行った[2]。試料温度を 473 K に保つため、試料の背面から IR ヒータを用いて試料の加熱を行った。イオン源内には炭素板 (20 × 40 × 3 mm を 6 枚) を設置して軽水素プラズマを生成し、軽水素イオンビーム中の炭素量を  $\sim 0.8\%$  とした。

実験手順については、重水素イオンビームの照射実験と同様に、試料への軽水素・炭素混合イオンビームの照射前後で、イオンビームの粒子成分と粒子束の測定を行った。

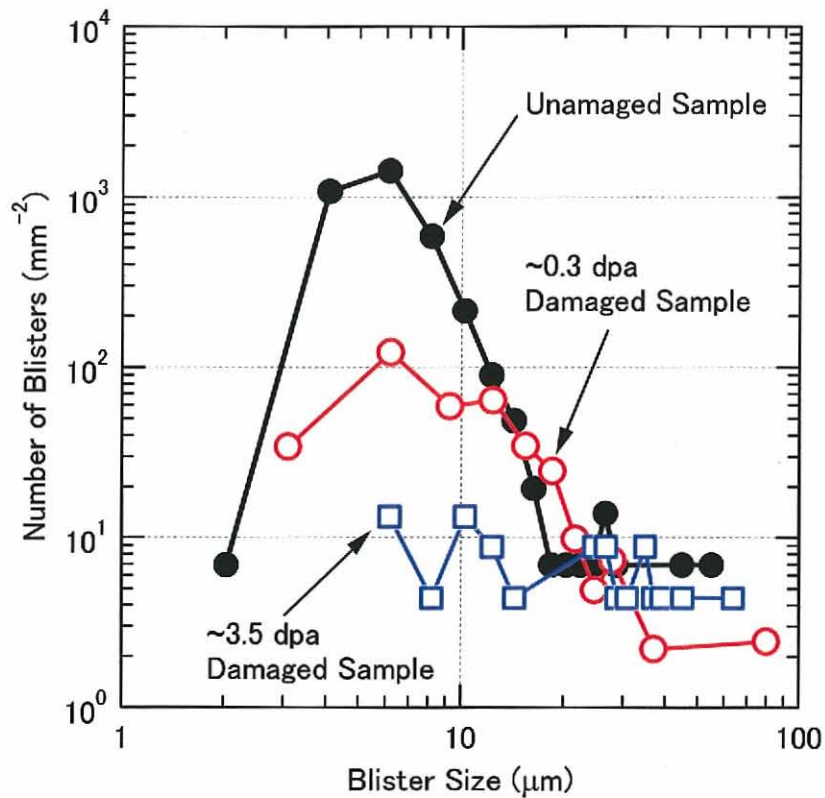


図 7.4 各タングステン試料に形成されたブリスタのサイズ分布

#### 7.4 照射損傷量依存性

照射損傷量の変化がタングステン表面のブリスタ形成におよぼす影響を調べるために、照射損傷量を変化させた試料に水素・炭素混合イオンビームを照射し、試料の表面状態をSEMで詳細に調べた。照射損傷は700 keV Hで形成した。

図 7.3 に照射損傷量の変化によるブリスタ形成への影響を示す。試料表面に形成されたブリスタをより明確に観察するため、試料を60°に傾けてブリスタの観察を行った。図 7.3 (a) に示すように、照射損傷を形成していない試料では小さなブリスタが多数形成された。しかし、図 7.3 (b) および (c) に示すように、~0.3 dpa や~3.5 dpa の照射損傷を形成した試料では、照射損傷のない試料で観察された小さなブリスタが減少した。

図 7.4 に各試料に形成されたブリスタの直径と数を定量的に評価した結果を示す。形成されたブリスタは真円ではなかったため、ブリスタの直径は長直径と短直径の相乗平均を以って定義した。照射損傷を形成していない試料では、直径1-100 μmのブリスタが約3500個/mm<sup>2</sup>形成された。特に、直径数μmから~20 μmのブリスタが多数形成された。~0.3 dpa および~3.5 dpa の照射損傷を形成した試料では、ブリスタの個数が約370個/mm<sup>2</sup>および約100個/mm<sup>2</sup>まで減少した。特に、直径~20 μm以下の小さなブリスタの減少が顕著であった。

直径 $\sim 20\ \mu\text{m}$ 以上のブリスタに関しては、照射損傷を形成していない試料に形成された個数が少なかったこともあり、大きな変化は見られなかった。

### 7.5 照射損傷深さ依存性

照射損傷の深さがタングステンのブリスタ形成におよぼす影響を調べるため、照射損傷の深さを変化させた試料に水素・炭素混合イオンビーム照射した。照射損傷は $300\ \text{keV H}$ および $700\ \text{keV H}$ で形成した。

図 7.5 に照射損傷深さの変化によるブリスタ形成への影響を示す。本観察においても、試料表面に形成されたブリスタをより明確に観察するため、試料を $60^\circ$ に傾けてブリスタの観察を行った。図 7.5 (a) に示すように、照射損傷を形成していない試料では小さなブリスタが多数形成された。しかし、 $300\ \text{keV H}$ および $700\ \text{keV H}$ で照射損傷を形成した試料では、照射損傷を形成していない試料で観察された小さなブリスタが減少した。

図 7.6 に各試料に形成されたブリスタの直径と数を定量的に評価した結果を示す。照射損傷を形成していない試料では、直径数 $\mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ のブリスタを中心に、直径 $\sim 100\ \mu\text{m}$ 以下のブリスタが約 $3500\ \text{個}/\text{mm}^2$ 形成された。 $300\ \text{keV H}$ および $700\ \text{keV H}$ で照射損傷を形成した試料では、ブリスタの個数が約 $1000\ \text{個}/\text{mm}^2$ や約 $100\ \text{個}/\text{mm}^2$ まで減少した。 $300\ \text{keV H}$ で照射損傷を形成した試料に関しても、直径 $20\ \mu\text{m}$ 以下の小さなブリスタが減少した。しかし、 $700\ \text{keV H}$ で照射損傷を形成した試料のように、ブリスタ形成の抑制にはいたらなかった。

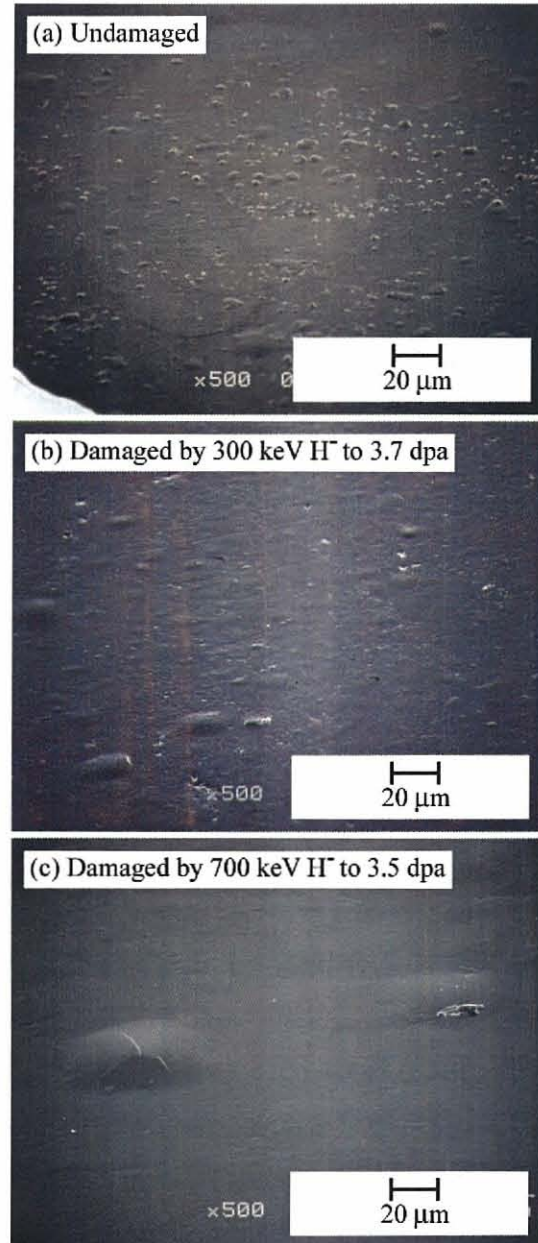


図 7.5 ブリスタの照射損傷深さ依存性

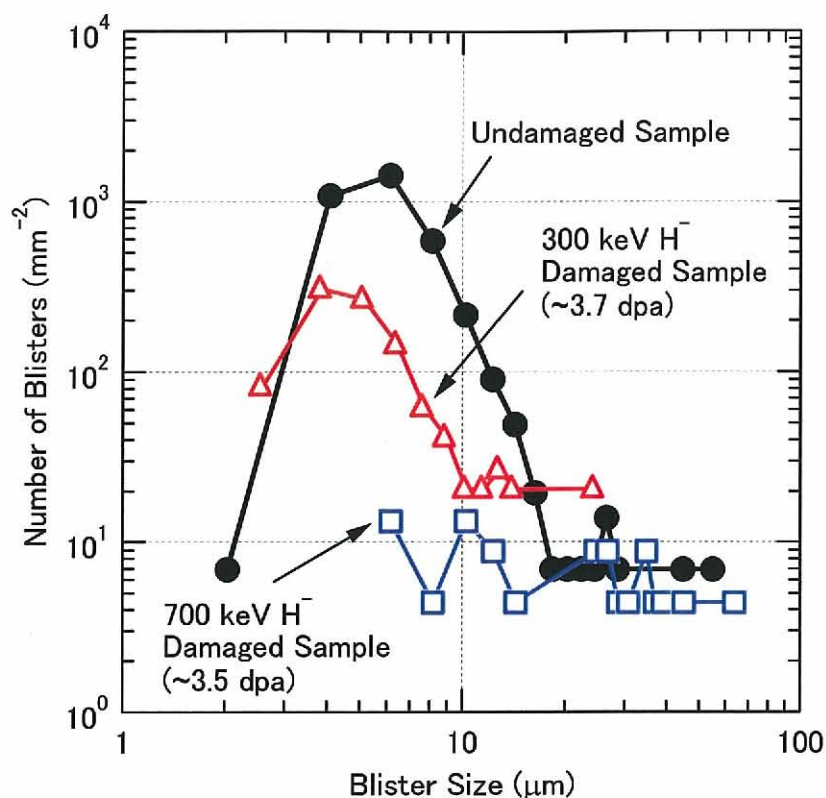


図 7.6 各タングステン試料に形成されたプリスタのサイズ分布

### 7.6 炭素の結合状態におよぼす影響

タングステン表面付近における炭素の存在が、プリスタ形成へ大きく影響をおよぼすことが明らかにされている[6,7,9]。そこで、水素・炭素混合イオンビーム照射後の試料に対して、XPSを用いた深さ方向の元素分析を行い、照射損傷が炭素の存在割合や結合状態におよぼす影響を調べた。図 7.7 に水素・炭素混合イオンビーム照射後のタングステンで測定される典型的なXPSワイドスキャンスペクトルを示す。照射後のタングステン試料からは、炭素、酸素およびタングステンが検出された。284 eVの位置には炭素 (C-1s) のスペクトルが観測され、530 eVの位置には酸素 (O-1s) のスペクトルが観測された。タングステンに関しては、595 eVの位置でW-4sのスペクトルが観測され、426 eVおよび492 eVの位置でW-4pのスペクトルが観測された。また、246 eVおよび259 eVの位置でW-4dのスペクトルが観測され、31 eVおよび33 eVの位置でW-4fのスペクトルが観測された。そこで、炭素、酸素、タングステンについてそれぞれO-1s、C-1s、W-4fのスペクトルを深さ方向に詳細に測定し、これらの元素について定量分析および状態分析を行った。その結果を図 7.8 に示す。炭素に関しては、グラファイトの状態 (結合エネルギー: 284.0 eV付近) とカーバイドの状態 (結合エネルギー: 283.1 eV付近) のうち、どちらか1つまたは両方の信号が検出された。そこで、これら2種類の成分がそれぞれどれくらい試料中に含まれているかを調べるため、バックグ

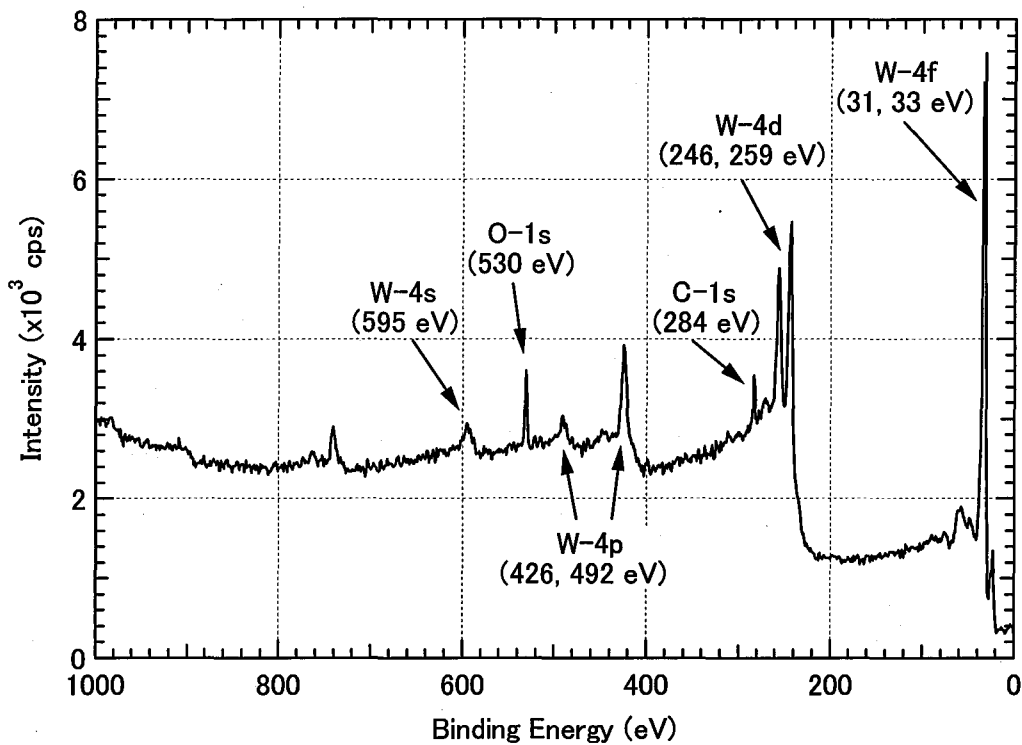


図 7.7 水素・炭素混合イオンビーム照射後の典型的な XPS ワイドスペクトル

ラウンドの除去後ガウスフィッティングを用いてピーク分離を行った。酸素に関しては $O_2$  (結合エネルギー: 532.0 eV) と $WO_3$  (結合エネルギー: 530.5 eV) が観測され、両方が混在しているか、または $WO_3$ のみが存在していた。バックグラウンドの除去後にピーク面積を求め、各元素の感度係数をかけることで原子数を求めた。

図 7.9 に水素・炭素混合イオンビーム照射後の各元素の深さ方向分布を示す。図 7.9 (a) が照射損傷を形成していない試料の測定結果であり、図 7.9 (b) が $\sim 3.5$  dpaの照射損傷を形成した試料の測定結果である。両試料ともに試料表面から $\sim 2$  nmまでグラファイトとタングステンカーバイドが混在する層が形成された。 $\sim 2$  nmよりも深い位置では、ほとんどの炭素はタングステンカーバイドの状態が存在しており、深くなるにつれて減少した。両試料とも、炭素は深さ $\sim 15$  nmまで存在していた。酸素に関しては、両試料とも測定領域で $\sim 10\%$ 存在していた。この酸素は、XPS装置内の残留酸素が、アルゴンイオンによるスパッタリング時にタングステンと結合したものであると考えられる[18]。XPSによる元素の深さ分布の測定から、照射損傷を形成しても炭素や酸素の密度や結合状態に大きな違いは見られないことがわかった。したがって、照射損傷はタングステン内部の炭素の分布や結合状態には影響をおよぼさず、後照射された軽水素自体の挙動に影響をおよぼしている可能性がある。

7.7 ブリスタ直径と亀裂深さの関係

ブリスタの直径と亀裂深さの関係については古くから研究されており、これらの中には相関があることが知られている[19-21]。そこで、本研究においてもブリスタの断面を観察し、ブリスタの直径と亀裂深さの関係を調べた。図 7.10 にタングステンに形成されたブリスタの断面を示す。断面形成時の応力によるブリスタの変形を防ぐため、ブリスタ断面の形成は機械加工ではなく、FIBによるスパッタリングを利用した。したがって、図 7.1 と同様に亀裂上部および下部表面にはガリウムとタングステンによる柱状構造の堆積層が形成されている。

図 7.10 (a) に示すように、照射損傷を形成していない試料に形成された直径 $\sim 5.5 \mu\text{m}$ のブリスタには、深さ $\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$ の位置に亀裂が形成されていることが明らかとなった。次に、図 7.10 (b) に示すように、300 keV Hにより $\sim 3.7 \text{ dpa}$ の照射損傷を形成した試料では、直径 $\sim 15 \mu\text{m}$ のブリスタに対して深さ $\sim 1 \mu\text{m}$ に亀裂が形成されていることが明らかとなった。これら2つの試料以外にもブリスタ直径と亀裂深さの関係を調べた。測定した試料は、

- 高純度タングステン応力除去材に  $1.0 \text{ keV H}^+\text{-C}^+$ を試料温度  $673\text{K}$  で $\sim 10^{25} \text{ H}^+/\text{m}^2$ 照射した試料 (図 7.1)
- Haasz らによって行われた多結晶タングステンに  $500 \text{ eV D}^+$ を試料温度  $500 \text{ K}$  で $\sim 10^{25} \text{ D}^+/\text{m}^2$ 照射した試料[1]

である。図 7.11 に4つの試料について測定した、ブリスタ直径と亀裂深さの関係を

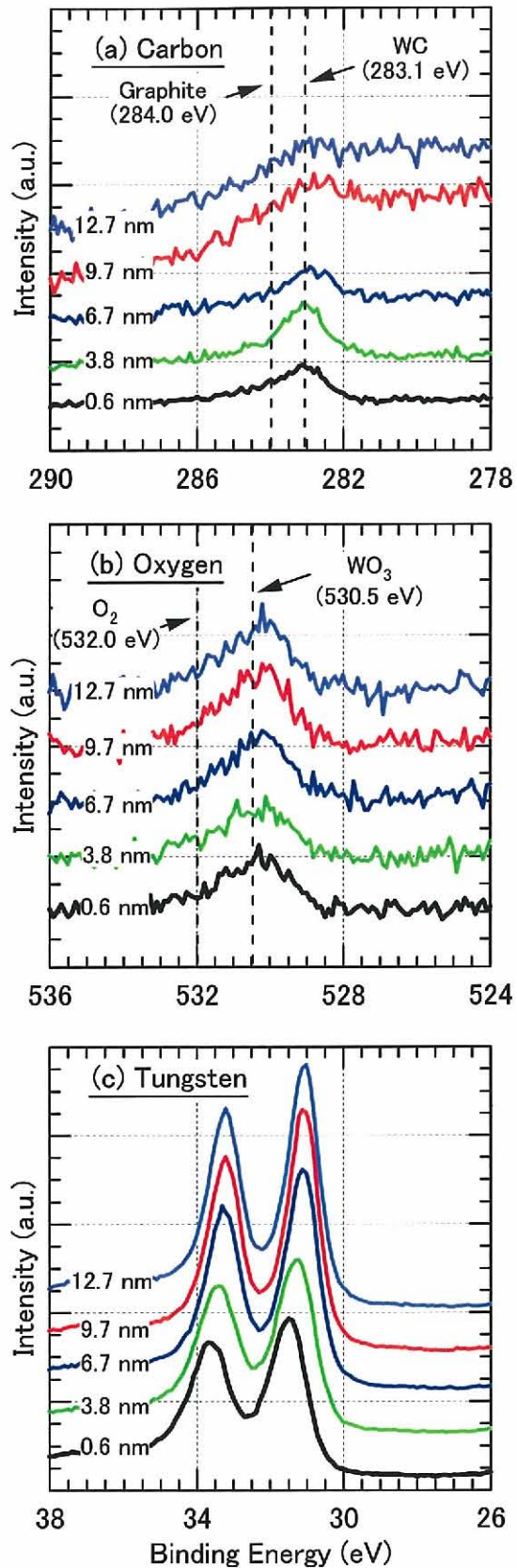


図 7.8 炭素、酸素、タングステンの典型的な XPS ナロースペクトル

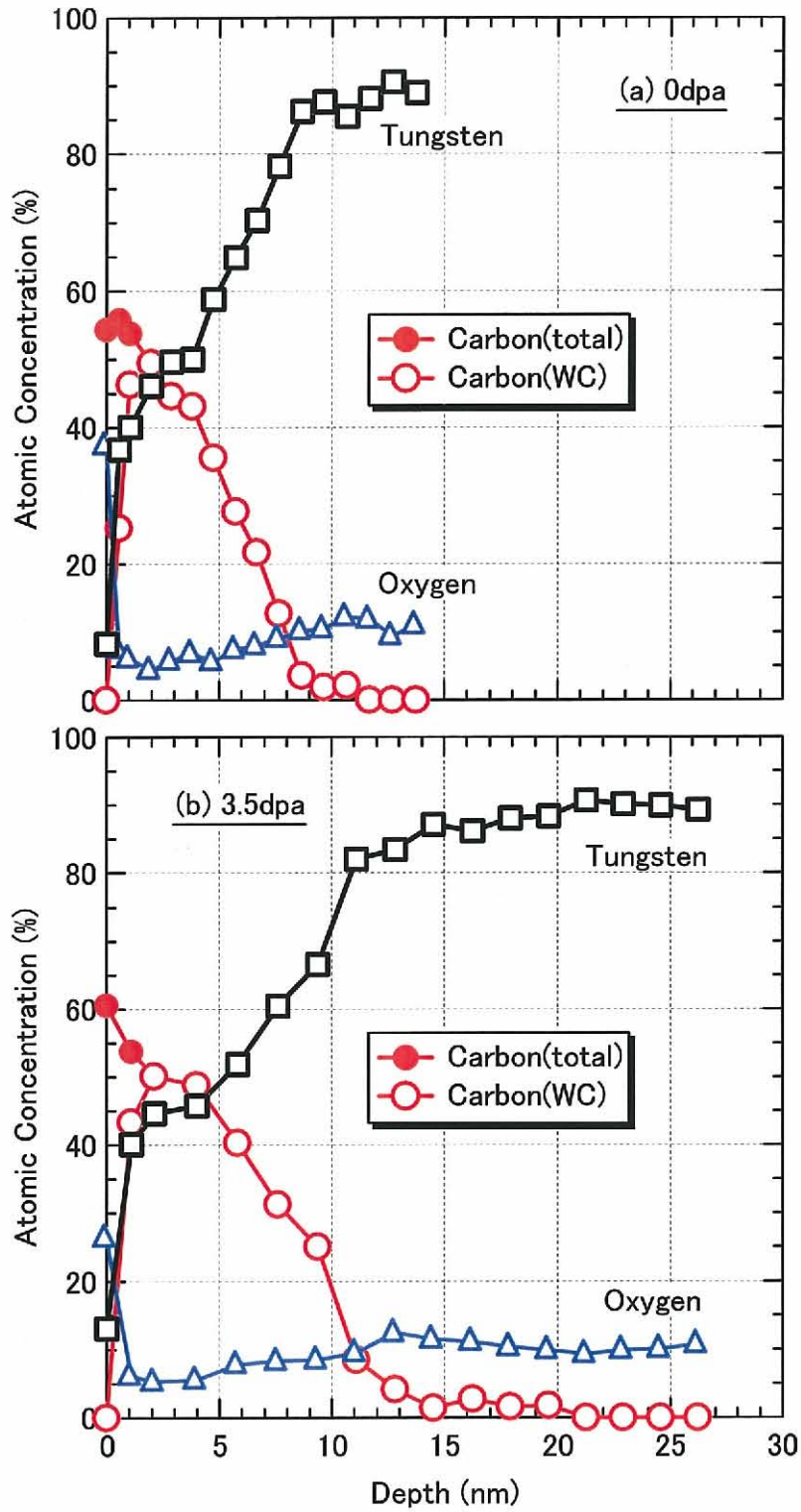
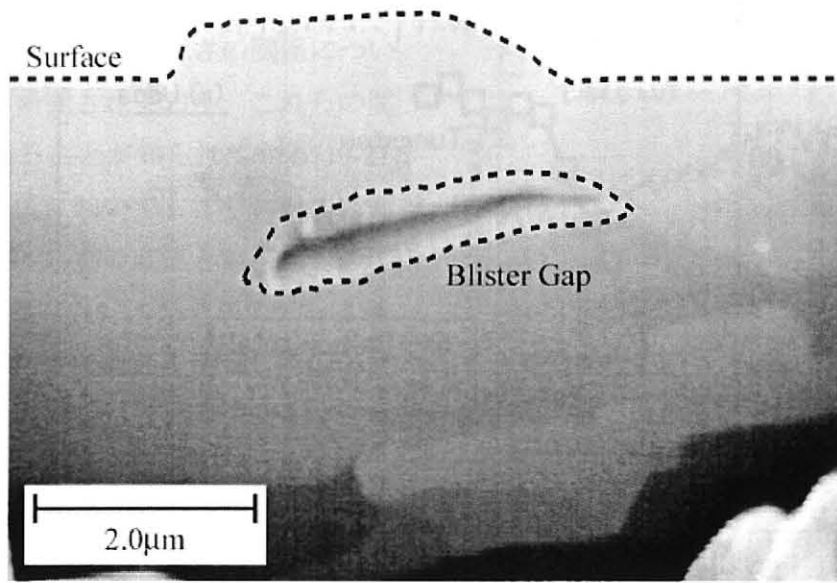
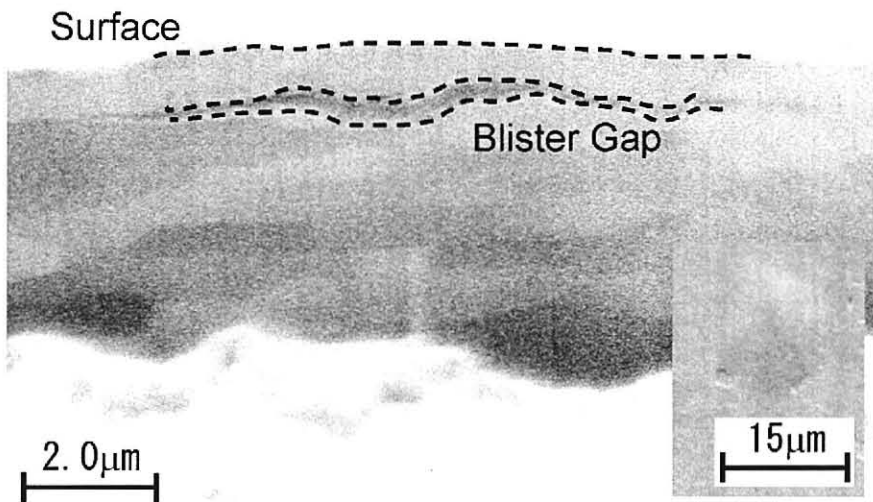


図 7.9 照射損傷による炭素の分布と結合状態に及ぼす影響



(a) 照射損傷を形成していない試料



(b) 300 keV Hにより~3.7 dpa の照射損傷を形成した試料

図 7.10 タングステン表面に形成されたプリスタの断面

示す。図中の点線および破線はそれぞれ、700 keV Hおよび300 keV Hにより形成される照射損傷の深さを示す。図 7.11 に示すように、プリスタの直径と亀裂深さには相関があり、亀裂深さはプリスタの直径に対して0.1-0.2倍であることがわかった。

図 4.3 でも示したように、タングステンに 700 keV Hを照射することで、照射損傷は深さ~3.3 μm までに形成される。先に求めたプリスタ直径と亀裂深さの関係をを用いると、直径~20 μm 以下のプリスタ、すなわち 700 keV Hの照射により抑制されたプリスタには、深さ~4 μm までの位置に亀裂が発生すると考えられる。したがって、700 keV Hの照射により、



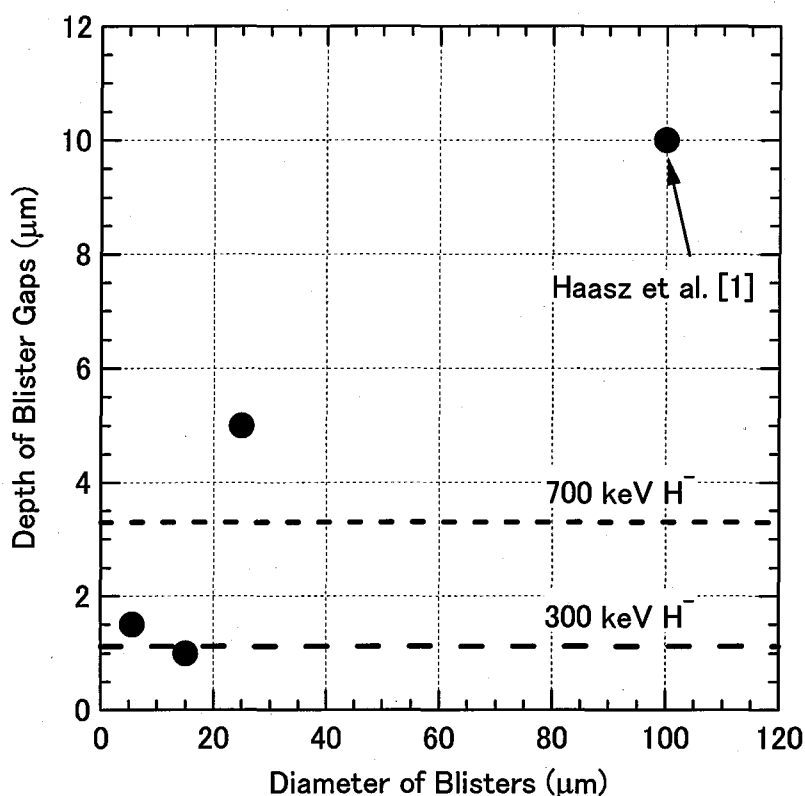
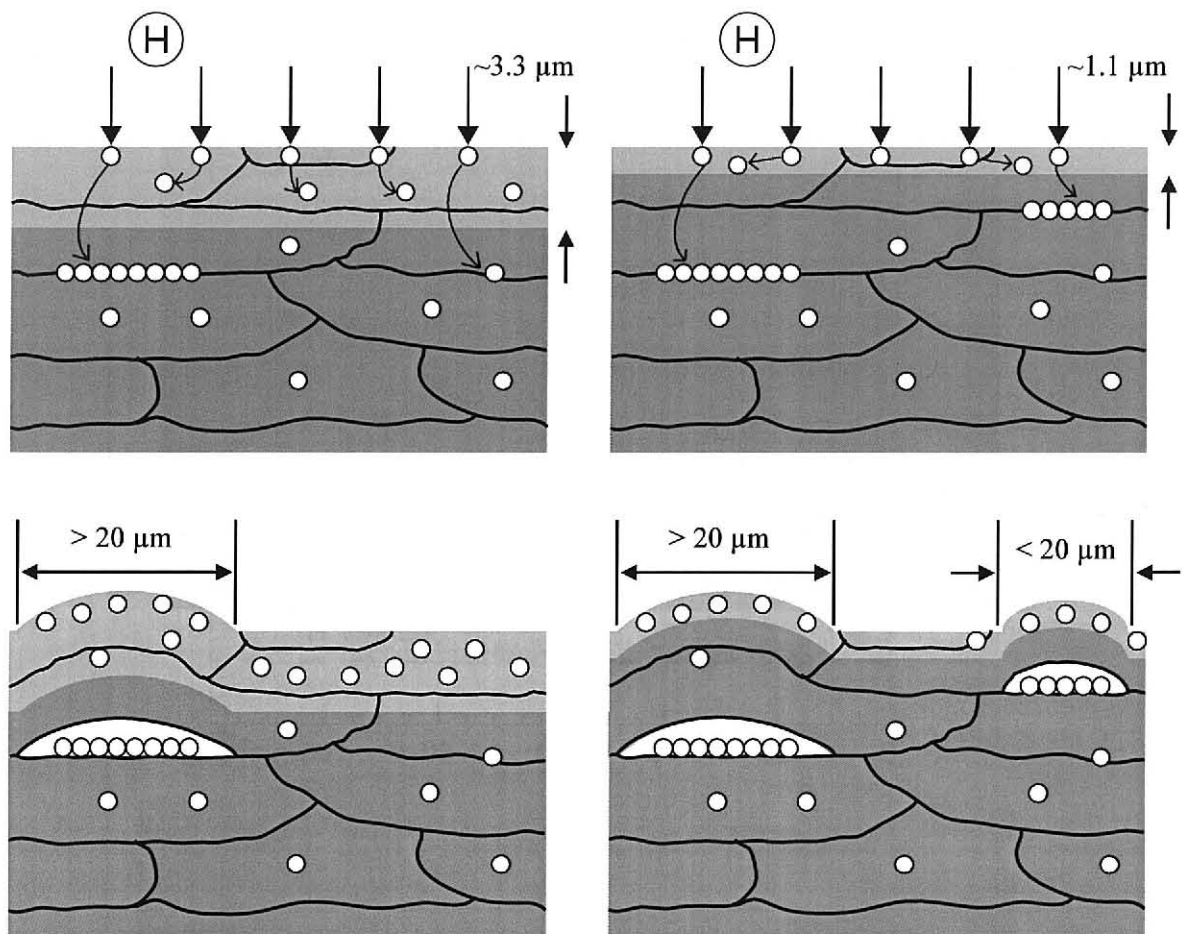


図 7.11 ブリスタ直径と深さの関係

深さ $\sim 4\ \mu\text{m}$ までの位置に形成される亀裂の発生が抑制されたと考えられる。図 7.1 に示したように、本研究で使用したタングステン試料では、表面から $\sim 2\ \mu\text{m}$ までに最初の結晶粒界が存在している。したがって、700 keV Hの照射により最初の結晶粒界での亀裂の発生が抑制されたことになる。

一方で、先に求めたブリスタ直径と亀裂深さの関係を用いると、直径 $\sim 20\ \mu\text{m}$ 以上のブリスタには $\sim 4\ \mu\text{m}$ よりも深い位置に亀裂が発生する。700 keV Hの照射では、深さ $\sim 3.3\ \mu\text{m}$ までに照射損傷が形成されるため、このような深い位置では照射損傷が形成されない。したがって、直径 $\sim 20\ \mu\text{m}$ 以上のブリスタに関しては、照射損傷を形成した試料においても照射損傷を形成していない試料と同程度の量であったと考えられる。

タングステンに 300 keV Hを照射することで、照射損傷は深さ $\sim 1.1\ \mu\text{m}$ までに形成される(図 4.3)。一方で、最初の結晶粒界は $\sim 2\ \mu\text{m}$ までに存在している(図 7.1)。したがって、最初の結晶粒界が $\sim 1.1\ \mu\text{m}$ よりも浅い位置に存在した場合、結晶粒界への軽水素の蓄積量が減少するため、ブリスタの形成が抑制されることが考えられる。しかし、最初の結晶粒界が $\sim 1.1\ \mu\text{m}$ よりも深い位置に存在した場合、結晶粒界の周辺には照射損傷が形成されないため、直径 $\sim 20\ \mu\text{m}$ 以下のブリスタが形成される場合がある。したがって、直径 $\sim 20\ \mu\text{m}$ 以下のブリスタの減少は、700 keV Hで照射損傷を形成した試料程度には抑制されなかったと



(a) 700 keV Hで照射損傷を形成した場合 (b) 300 keV Hで照射損傷を形成した場合

図 7.12 照射損傷を形成した試料のブリスタ形成のモデル

考えられる。

最後に、700 keV Hおよび300 keV Hにより照射損傷を形成したタングステンにおけるブリスタの形成機構について、図を用いて説明する。まず図 7.12 (a) に示すように、700 keV Hの照射では、最初の結晶粒界を越えて深さ $\sim 3.3 \mu\text{m}$ までに照射損傷が形成される。この試料に対して軽水素イオンを照射すると、注入された軽水素は熱拡散により試料の深さ方向へ拡散する。照射損傷が形成された領域では、原子空孔などへ軽水素が捕獲されるが、結晶粒界への蓄積量は減少する。そのため、最初の結晶粒界での亀裂の発生が抑制され、直径 $\sim 20 \mu\text{m}$ 以下のブリスタの形成が抑制されたと考えられる。 $\sim 3.3 \mu\text{m}$ よりも深い位置では照射損傷は形成されていないため、照射損傷を形成していない試料と同様に、結晶粒界へ軽水素が蓄積することで亀裂が発生し、直径 $\sim 20 \mu\text{m}$ 以上のブリスタが形成されたと考えられる。

図 7.12 (b) に示すように、300 keV Hの照射では、深さ $\sim 1.1 \mu\text{m}$ までに照射損傷が形成される。最初の結晶粒界は深さ $\sim 2 \mu\text{m}$ までに存在するため、 $\sim 1.1 \mu\text{m}$ より浅い位置に存在す

る結晶粒界の周りには照射損傷が形成され、 $\sim 1.1 \mu\text{m}$  より深い位置に結晶粒界が存在する場合には、結晶粒界の周りには照射損傷が形成されない。この試料に対して軽水素を照射すると、 $\sim 1.1 \mu\text{m}$  より浅い位置では結晶粒界への軽水素の蓄積量が減少するため、ブリスタの形成が抑制される。一方、 $\sim 1.1 \mu\text{m}$  より深い位置では結晶粒界に軽水素が蓄積するため、 $1.1\text{-}4 \mu\text{m}$  の位置に存在する結晶粒界に亀裂が発生した場合には、直径 $\sim 20 \mu\text{m}$  以下のブリスタが形成されると考えられる。直径 $\sim 20 \mu\text{m}$  以上のブリスタに関しても、 $700 \text{ keV H}$ で照射損傷を形成した試料と同様の理由から、照射損傷を形成していない試料と同量のブリスタが形成されると考えられる。

## 7.8 まとめ

本章では、 $300 \text{ keV}$  および  $700 \text{ keV}$  水素負イオンビームにより照射損傷を形成したタングステンに対して水素・炭素混合イオンビームを照射し、試料表面の形状変化へおよぼす影響を調べた結果について述べた。水素・炭素混合イオンビームの照射は、試料温度を  $473 \text{ K}$ 、炭素イオンを $\sim 0.8\%$ 、照射量を  $7.5 \times 10^{24} \text{ H}^+/\text{m}^2$  として行った。

照射損傷を形成していない試料では、直径 $\sim 20 \mu\text{m}$  以下を中心に $\sim 3500$  個/ $\text{mm}^2$ ブリスタが形成された。一方、 $700 \text{ keV}$  水素負イオンビームで $\sim 0.3 \text{ dpa}$  および $\sim 3.5 \text{ dpa}$  の照射損傷を形成した試料では、それぞれ $\sim 370$  個/ $\text{mm}^2$  および $\sim 100$  個/ $\text{mm}^2$  にまでブリスタが減少した。特に、直径 $\sim 20 \mu\text{m}$  以下のブリスタの減少が顕著であった。 $300 \text{ keV}$  水素負イオンビームで $\sim 3.7 \text{ dpa}$  の照射損傷を形成した試料においても、 $\sim 1000$  個/ $\text{mm}^2$  にまでブリスタが減少した。本試料においても直径 $\sim 20 \mu\text{m}$  以下のブリスタの減少が顕著であった。

照射損傷を形成していない試料および形成した試料に対して、炭素および酸素に関する元素分析を行った。その結果、両試料間で大きな違いが見られなかった。

形成されたブリスタの断面観察を行った結果、直径 $\sim 20 \mu\text{m}$  以下のブリスタには深さ $\sim 4 \mu\text{m}$  までに存在するの結晶粒界に亀裂が形成されることがわかった。この深さは  $700 \text{ keV}$  水素負イオンビームで照射損傷が形成される深さ ( $\sim 3.3 \mu\text{m}$ ) とほぼ一致する。したがって、照射損傷を形成することで、照射損傷を形成した範囲内に存在する結晶粒界への水素蓄積が減少することがわかった。 $300 \text{ keV}$  水素負イオンビームでは、深さ $\sim 1.1 \mu\text{m}$  までに照射損傷が形成される。最初の結晶粒界は深さ $\sim 2 \mu\text{m}$  までに存在しているため、最初の結晶粒界の周囲には、照射損傷が形成されている場合と形成されていない場合がある。したがって、結晶粒界の周りに照射損傷が形成されていればブリスタの形成が抑制され、照射損傷がなければブリスタが形成される。

## 参考文献

- [1] A.A. Haasz, M. Poon, and J.W. Davis, "The effect of ion damage on deuterium trapping in

- tungsten”, *J Nucl. Mater.* **266-269** (1999) 520.
- [2] T Venhaus, R Causey, R Doerner, and T Abeln, “Behavior of tungsten exposed to high fluences of low energy hydrogen isotopes”, *J. Nucl. Mater.* **290-293** (2001) 505.
- [3] W. Wang, J. Roth, S. Lindig, and C. H. Wu, “Blister formation of tungsten due to ion bombardment”, *J. Nucl. Mater.* **299** (2001) 124.
- [4] Y. Ueda, H. Kikuchi, T. Shimada, A. Sagara, B. Kyoh, and M. Nishikawa, “Production of high-flux mixed ion beam for study of plasma material interaction”, *Fusion Eng. Design*, **61-62** (2002) 255.
- [5] K. Tokunaga, R. P. Doerner, R. Seraydarian, N. Noda, N. Yoshida, T. Sogabe, T. Kato, and B. Schedler, “Modification of tungsten coated carbon by low energy and high flux deuterium irradiation”, *J. Nucl. Mater.* **307-311** (2002) 126.
- [6] 島田朋尚, “定常水素・炭素混合ビーム装置の開発とタングステンへの照射効果に関する研究”, 大阪大学博士論文 (2003).
- [7] T. Shimada, H. Kikuchi, Y. Ueda, A. Sagara, and M. Nishikawa, “Blister formation in tungsten by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation”, *J. Nucl. Mater.* **313-316** (2003) 204.
- [8] M.Y. Ye, H. Kanehara, S. Fukuta, N. Ohno, and S. Takamura, “Blister formation on tungsten surface under low energy and high flux hydrogen plasma irradiation in NAGDIS-I”, *J. Nucl. Mater.* **313-316** (2003) 72.
- [9] T. Shimada, Y. Ueda, and M. Nishikawa, “Mechanism of blister formation on tungsten surface”, *Fusion Eng. Design*, **66-68** (2003) 247.
- [10] T. Sugie, S. Kasai, M. Taniguchi, M. Nagatsu, and T. Nishitani, “Irradiation test of Mo- and W-mirrors for ITER by low energy deuterium ions”, *J. Nucl. Mater.* **329-333** (2004) 1481.
- [11] T. Funabiki, T. Shimada, Y. Ueda, and M. Nishikawa, “Effect of tungsten microstructure on blister formation by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation”, *J. Nucl. Mater.* **329-333** (2004) 780.
- [12] Y. Ueda, T. Funabiki, T. Shimada, K. Fukumoto, H. Kurishita, and M. Nishikawa, “Hydrogen blister formation and cracking behavior for various tungsten materials”, *J. Nucl. Mater.* **337-339** (2005) 1010.
- [13] K. Tokunaga, M.J. Baldwin, R.P. Doerner, N. Noda, Y. Kubota, N. Yoshida, T. Sogabe, T. Kato, and B. Schedler, “Blister formation and deuterium retention on tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma”, *J. Nucl. Mater.* **337-339** (2005) 887.
- [14] G.-N. Luo, W.M. Shu, and M. Nishi, “Incident energy dependence of blistering at tungsten irradiated by low energy high flux deuterium plasma beams”, *J. Nucl. Mater.* **347** (2005)

111.

- [15] H. Yoshida, K. Yokoyama, M. Taniguchi, K. Ezato, S. Suzuki, and M. Akiba, "High flux ion beam acceleration at the 100-eV level for fusion plasma facing material studies", *Fusion Eng. Design*, **81** (2006) 361.
- [16] G.-N. Luo, W.M. Shu, and M. Nishi, "Influence of blistering on deuterium retention in tungsten irradiated by high flux deuterium 10-100 eV plasmas", *Fusion Eng. Design*, **81** (2006) 957.
- [17] W.M. Shu, G.-N. Luo, and T. Yamanishi, "Mechanisms of retention and blistering in near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of tens of eV", *J. Nucl. Mater.* **367-370** (2007) 1463.
- [18] Y. Ueda, M. Fukumoto, I. Sawamura, D. Sakizono, T. Shimada, M. Nishikawa, "Carbon impurity behavior on plasma facing surface of tungsten", *Fusion Eng. Design* **81** (2006) 233.
- [19] E.P. EerNisse and S.T. Picraux, "Role of integrated lateral stress in surface deformation of He-implanted surfaces" *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 9.
- [20] M. Kaminsky, "Radiation Effects on Solid Surfaces", American Chemical Society (1978).
- [21] M. Braun, B. emmoth, and J.L. Whitton, "Blisterin and exfoliation of 304 stainless steel studied by SEM and RBS", *J. Nucl. Mater.* **93-94** (1980) 728.

## 第8章 考察

### 8.1 はじめに

第 6 章では、照射損傷を形成した試料へ重水素イオンを注入し、その深さ分布を SIMS/NRA で測定した結果、および重水素の放出特性を TDS で測定した結果を述べた。本章では、第 6 章で述べた重水素の蓄積に関する実験結果を基に、TMAP7 シミュレーションコード[1]を用いて考察した結果を述べる。その後、実験結果およびシミュレーション結果を用いて、14 MeV 中性子により照射損傷を受けた ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積量の見積もりを行った結果を示す。

### 8.2 TDS スペクトルからの捕獲エネルギーの推定

TMAP7 を用いて、照射損傷を形成した試料からの重水素放出スペクトルのシミュレーションを行った。300 keV H<sup>+</sup>で~4.8 dpa の照射損傷を形成し、試料温度を 473 K で  $5.0 \times 10^{24}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup> の重水素イオンを照射した試料からの重水素放出のシミュレーションを行った。

タングステン試料からの重水素放出をシミュレーションするためには、試料内部における捕獲サイト密度の深さ分布と捕獲サイトの捕獲エネルギーが必要である。捕獲サイト密度の深さ分布については、SIMS/NRA で測定した重水素の深さ分布を用いた (図 6.2)。すなわち、捕獲サイト密度の深さ分布が重水素密度の深さ分布と同じであると、捕獲サイトが~2 μm まで存在するとしてシミュレーションを行った。TDS の測定から、重水素の照射量が  $5.0 \times 10^{24}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup> の場合には、~770 K (ピーク 1) と~920 K (ピーク 3) の重水素放出量の比は~76:~24 であった。そのため、捕獲サイト密度の比も重水素放出量の比に対応するとし、捕獲サイトの密度は深さ方向に~76:~24 の比で存在すると仮定した。捕獲サイトの捕獲エネルギーについては、実験結果のガウスフィッティングとピーク温度が一致するように変化させて決定した。

図 8.1 に TMAP7 でシミュレーションした重水素の放出スペクトルを示す。比較のために、実験結果をフィッティングしたときのガウス分布 (~770 K, ~920 K) も点線で示してある。~770 K の放出ピークに対しては、~1.62 eV の捕獲エネルギーを用いることでピーク温度が実験結果と一致した。同様に~920 K の放出ピークに対しては、~1.99 eV の捕獲エネルギーを用いることでピーク温度が実験結果と一致した。重水素の照射量を変化させた他の 3 つの試料についても同様に、TMAP7 を用いてガウスフィッティングとピーク温度が一致するようにして、それぞれの捕獲サイトのエネルギーを求めた。その結果すべての試料において、ピーク 1 に対しては  $1.61 \pm 0.02$  eV でピーク温度が一致し、ピーク 3 に対しては  $2.02 \pm 0.06$  eV でピーク温度が一致した。

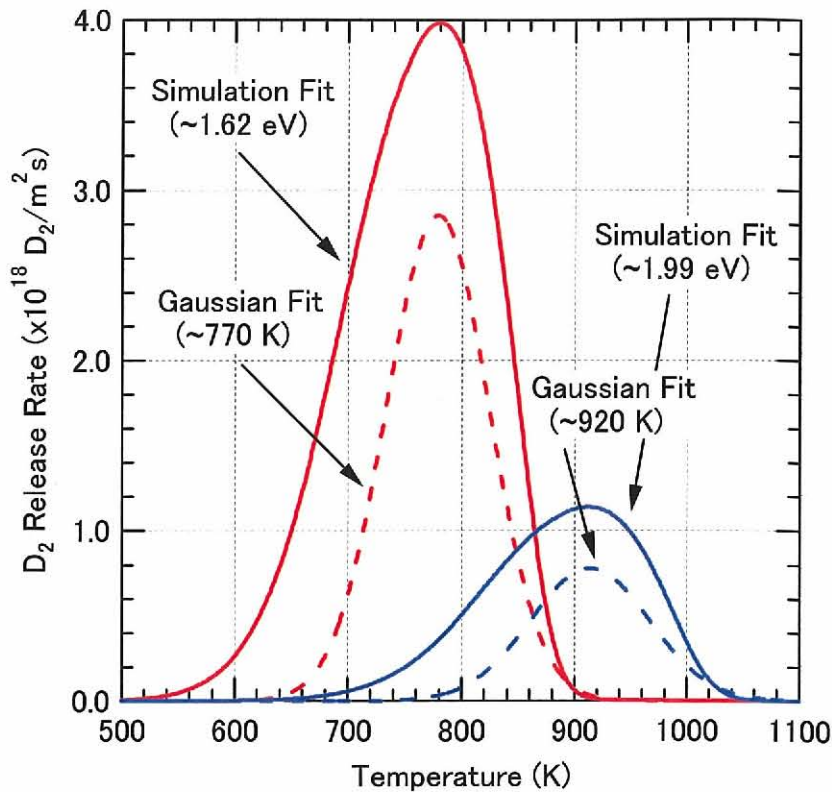


図 8.1 TMAP7 でシミュレーションした各ピークの重水素放出スペクトル

### 8.3 重水素のエネルギーダイアグラムを用いた捕獲サイトの特定

タングステン中の重水素のエネルギーダイアグラムを用いて、TMAP7 のシミュレーションから得られた捕獲エネルギーが、どのような捕獲サイトであるのかを考察する。まず、重水素の捕獲サイトとしてこれまでに理解されている原子空孔とボイドがどのような捕獲エネルギーを持つかについて、エネルギーダイアグラムを用いて解説する。図 8.2 にタングステン中の重水素のエネルギーダイアグラムを示す[2,3]。図中の記号はそれぞれ

$Q_m$ : タングステン表面での吸着エネルギー (0.4-0.7 eV [4-6])

$Q_s$ : 溶解の活性化エネルギー (1.04 eV [7])

$E_m$ : 拡散の活性化エネルギー (0.39 eV [7])

$Q_{vacancy}$ : 原子空孔から脱離するための活性化エネルギー

$Q_{void}$ : ボイドから脱離するための活性化エネルギー

を意味する。

原子空孔から脱離した重水素原子が重水素分子として試料表面から放出されるためには、原子空孔からタングステンの溶解サイトへ溶解するためのエネルギー、およびタングステン内部を拡散するためのエネルギーが必要である。すなわち、原子空孔から脱離するための活性化エネルギーはこれら 2 つのエネルギーの和と考えることができる。したがって、

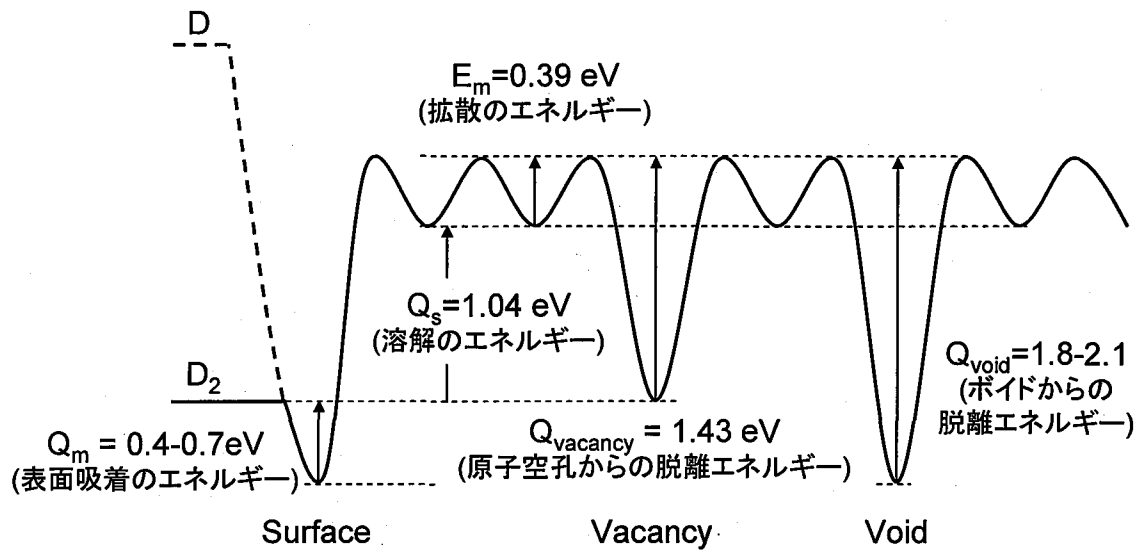


図 8.2 タングステン中の重水素のエネルギーダイアグラム[2,3]

原子空孔から脱離するための活性化エネルギーは

$$Q_{vacancy} = Q_s + E_m = 1.43 \text{ eV} \quad (8.1)$$

と表される[3]。

ボイドから脱離するための活性化エネルギーについても同様に考えることができる。ただし、ボイド内部では、重水素原子が表面での吸着と同様のエネルギー準位を持ってボイド表面に吸着していると考えられている。したがって、重水素原子がボイドから脱離し試料表面から重水素分子として放出するためには、ボイド表面からの脱離、タングステンへの溶解およびタングステン内部での拡散が必要である。したがって、ボイドから脱離するための活性化エネルギーはこれらの和と考えることができるため

$$Q_{void} = Q_m + Q_s + E_m = 1.8 \sim 2.1 \text{ eV} \quad (8.2)$$

と表される[2]。

図 8.1 に示した TMAP7 による重水素の放出シミュレーションに関して、2つの捕獲サイトのうち、高いほうの捕獲エネルギーは  $2.02 \pm 0.06 \text{ eV}$  であった。この値をエネルギーダイアグラムと比較すると、ボイドから脱離するための活性化エネルギー (1.8-2.1 eV) とよく一致することがわかる。また、Poon らはタングステンに注入した重水素の TDS スペクトルを TMAP7 でシミュレーションすることにより、ボイドからの放出は  $\sim 900 \text{ K}$  に放出ピークが現れることを述べている[8]。Poon らにより観測された重水素の放出ピークは、本研究で観測されたピーク 3 のピーク温度 ( $\sim 920 \text{ K}$ ) とよく一致する。したがって、TDS 測定で観測されたピーク 3 ( $\sim 920 \text{ K}$ ) の放出ピークは、ボイドに捕獲された重水素の脱離であると考えられる。

一方、図 8.1 に示した低いほうの捕獲エネルギーは  $1.61 \pm 0.02 \text{ eV}$  であった。この値を



エネルギーダイアグラムと比較すると、原子空孔から脱離するための活性化エネルギー (~1.43 eV) よりも高く、ボイドから脱離するための活性化エネルギー (1.8-2.1 eV) よりも低いことがわかる。したがって、ピーク 1 (~770 K) の放出ピークは、これらの捕獲サイトからの脱離ではない可能性がある。

Eleveld と van Veen は、30 keV  $D_2^+$  照射したタングステン試料に対して、TDS と陽電子消滅法を使用して重水素の放出ピークと捕獲サイトの種類との関係を調べた[3]。その結果、重水素の放出ピークが ~800 K にある場合、原子空孔が 11-16 個集まったクラスターが形成されていると報告している。したがって、本研究で観測された ~770 K 付近の重水素の放出ピークは、複数の原子空孔が集まったクラスターからの放出である可能性がある。Arkhipov らも 10 keV  $H^+$  照射後に 500 K で重水素プラズマに曝し、TDS 測定を行うことで観測された 760 K 付近の放出ピークについても、同様に複数の原子空孔集まったクラスターからの放出である可能性を指摘している[9]。

#### 8.4 1173K アニール試料の重水素放出スペクトル

300 keV  $H^+$  により ~4.5 dpa の照射損傷を形成後、1173 K で 1 h および 10 h 熱処理した試料からの重水素放出スペクトルのシミュレーションを行った。結果の一例として、図 8.3 に

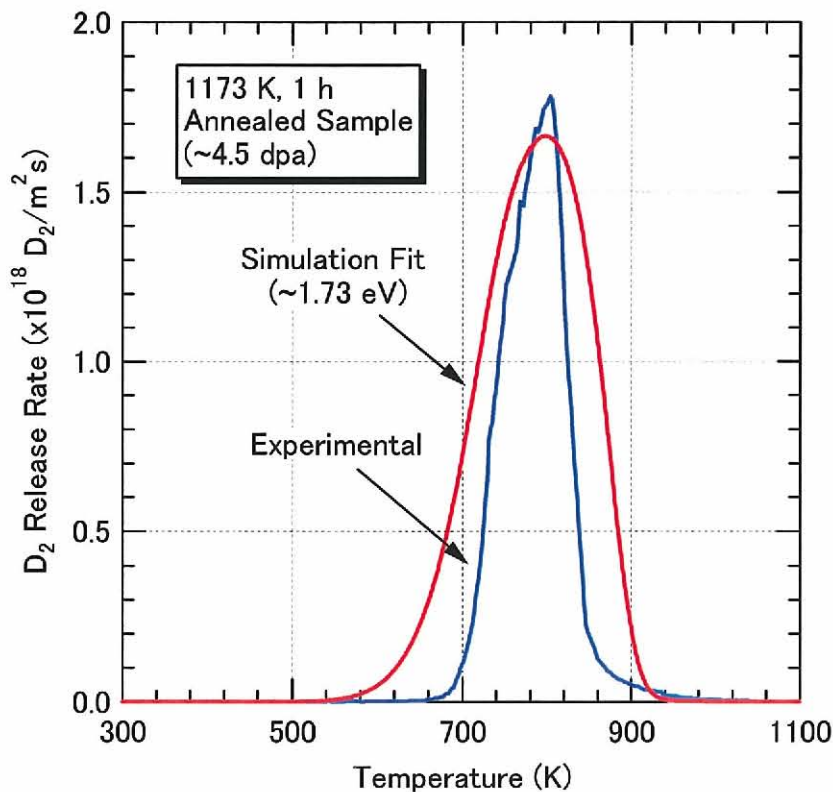


図 8.3 1173 K で 1 h アニールした試料の重水素放出のシミュレーション

1173 K で 1 h 熱処理した試料の重水素放出スペクトルのシミュレーション結果を示す。捕獲サイト密度の深さ分布は、第 8.2 節で行ったシミュレーションと同様に、SIMS/NRA で測定した重水素の深さ分布を用い、捕獲サイトが $\sim 2 \mu\text{m}$  まで存在するとしてシミュレーションを行った。捕獲サイトのエネルギーについては、実験で得られた放出スペクトルとピーク温度が一致するように決定した。

図 8.3 に示すように、1173 K で 1 h 熱処理した試料に対しては、1.73 eV の捕獲エネルギーを適用することで、ピーク温度および分布形状がほぼ一致した。同様に、1173 K で 10 h 熱処理した試料に対しては、1.69 eV の捕獲エネルギーを適用することで、ピーク温度および分布形状がほぼ一致した。したがって、1173 K で熱処理しても、 $1.71 \pm 0.02 \text{ eV}$  のエネルギーを持つ捕獲サイトが残存していることがわかった。一方、第 6.6.2 節でも述べたように、1173 K で熱処理することで、 $2.02 \pm 0.06 \text{ eV}$  のエネルギーを持つ捕獲サイトは消滅したと考えられる。

## 8.5 重水素の捕獲過程

第 6.4 節で述べたように、深さ $\sim 1 \mu\text{m}$  付近の捕獲サイトには照射損傷の形成で使用した軽水素が蓄積しており、この軽水素が脱離した捕獲サイトへ重水素が蓄積していると考えられる。そこで軽水素脱離の時間変化から、捕獲サイトへの重水素の捕獲過程および捕獲サイトの捕獲エネルギーを考察する。

ここで、Ogorodnikova らは多結晶タングステンからの重水素放出スペクトルをシミュレーションすることにより、注入された重水素がエネルギーを失ったような深い位置においても、注入された重水素の圧力によってタングステン原子が変位し、原子空孔などの捕獲サイトが形成される可能性を指摘している[11]。Poon らや Alimov らも同様に、重水素イオンの飛程と比べて十分深い位置にも重水素が存在することを観測しており、重水素がエネルギーを失ったような位置においても捕獲サイトが形成されている可能性を指摘している[8,9,12,13]。本研究においても、300 keV H 照射後に行った重水素の注入過程において、300 keV H 照射により不安定となった原子が注入された重水素の圧力で変位し、新たな捕獲サイトが形成されている可能性がある。そこで、 $2.02 \pm 0.06 \text{ eV}$  の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトが重水素の注入過程で形成された可能性を考え、軽水素の脱離速度から捕獲サイトの存在を考察した。

SIMS による軽水素信号の深さ分布の測定結果 (図 6.3) を用いて、深さ $\sim 1 \mu\text{m}$  付近の軽水素信号の時間変化を求めた。その結果を図 8.4 に示す。ここで、捕獲サイトに捕獲された軽水素原子密度の時間変化は次式で表される。

$$\frac{\partial C_H^i}{\partial t} = -\alpha_{th} C_H^i \quad (8.3)$$

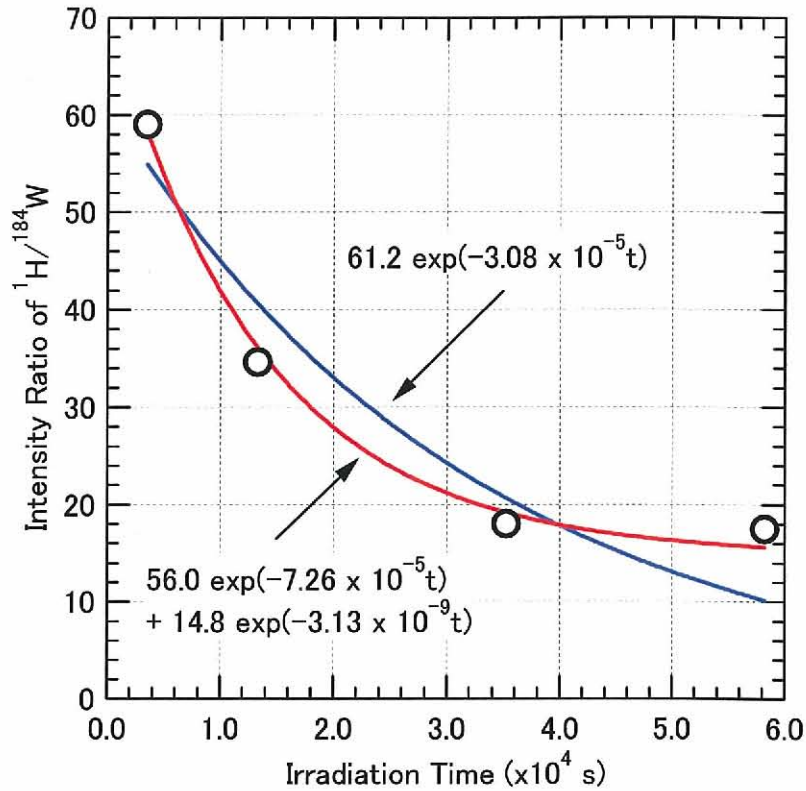


図 8.4 深さ~1.0 μm における軽水素信号の時間変化

$C_H^t$ : 捕獲サイトにおける軽水素原子の密度

$\alpha_{r_H}$ : 軽水素原子が捕獲サイトから脱離する割合

この解は

$$C_H^t = A \exp(-\alpha_{r_H} t) \quad (8.4)$$

となる。重水素の注入により新たな捕獲サイトが形成されると考えた場合には、高エネルギーHの照射により 1 種類の捕獲サイトのみが形成され、この捕獲サイトへ軽水素が捕獲されていると考えられる。そこで、式 (8.4) を用いて軽水素密度の時間変化に対してフィッティングを行った。その結果も図 8.4 に青色の実線で示す。このように、単一エネルギーのみを仮定した場合には、実験結果に対してフィッティングすることは可能であった。

このとき、フィッティングの式は

$$C_H^t = 61.2 \exp[-(3.08 \pm 0.03) \times 10^{-5} t] \quad (8.5)$$

であった。捕獲サイトからの軽水素の脱離割合は

$$\alpha_{r_H} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{t_H}}{kT}\right) \quad (8.6)$$

$\nu_0$ : デバイ周波数( $\sim 10^{13} [s^{-1}]$ )

$E_{i_H}$ : 捕獲サイトの捕獲エネルギー [eV]  
 $k$ : はボルツマン定数 ( $8.625 \times 10^{-5}$  [eV/K])  
 $T$ : 温度 [K]

と表されるため、式 (8.6) から捕獲サイトの捕獲エネルギー  $E_{i_H}$  は

$$\begin{aligned} E_{i_H} &= -kT \ln\left(\frac{\alpha_{r_H}}{\nu_0}\right) \\ &= -8.625 \times 10^{-5} \times 473 \times \ln\left[\frac{(3.08 \pm 0.03) \times 10^{-5}}{10^{13}}\right] \quad (8.7) \\ &= 1.65 \pm 0.02 \quad [\text{eV}] \end{aligned}$$

と求められる。この値は、第 8.2 節で求めた低エネルギー側の捕獲エネルギー ( $1.61 \pm 0.02$  eV) に近い値である。

次に、300 keV Hの照射により 2 種類の捕獲サイトが形成されるとして、軽水素密度の時間変化に対してフィッティングを行った。2 種類の捕獲サイトのエネルギーには、第 8.2 節で求めた捕獲エネルギー (1.61 eV, 2.02 eV) を用いた。捕獲エネルギーが 1.61 eV の場合、この捕獲エネルギーを持った捕獲サイトからの軽水素の脱離割合は、式 (8.6) から

$$\alpha_{1.62\text{eV}} = 10^{13} \exp\left(-\frac{1.61}{8.625 \times 10^{-5} \times 473}\right) = 7.26 \times 10^{-5} \quad (8.8)$$

と求められる。同様に、1.99 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトからの脱離割合は

$$\alpha_{2.02\text{eV}} = 10^{13} \exp\left(-\frac{2.02}{8.625 \times 10^{-5} \times 473}\right) = 3.13 \times 10^{-9} \quad (8.9)$$

と求められる。捕獲サイトが 2 種類存在する場合、捕獲サイトにおける捕獲粒子の密度変化は

$$C_s^{i_H} = A_1 \exp(-\alpha_1 t) + A_2 \exp(-\alpha_2 t) \quad (8.10)$$

と表される。実験から求めた軽水素密度の変化に対して、式 (8.8)-式 (8.10) を用いてフィッティングを行った。その結果も図 8.4 に赤色の実線で示す。このように、2 種類の捕獲エネルギーを用いた場合には、1 種類のみ捕獲エネルギーを仮定した場合と比較して、実験結果により近いことがわかった。したがって、300 keV Hの照射により  $1.61 \pm 0.02$  eV および  $2.02 \pm 0.06$  eV の捕獲エネルギーを持つ 2 種類の捕獲サイトが形成されている可能性がある。

ここで、300 keV Hを用いて照射損傷を形成後に重水素を注入し、TDS 測定を行った時の軽水素の放出スペクトルを図 8.5 に示す。このように、~800 K に軽水素の放出ピークが存在しており、~900 K には放出ピークの肩が存在した。このことから、300 keV Hの照射により、低い捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトに加えて、高い捕獲エネルギーを持つ

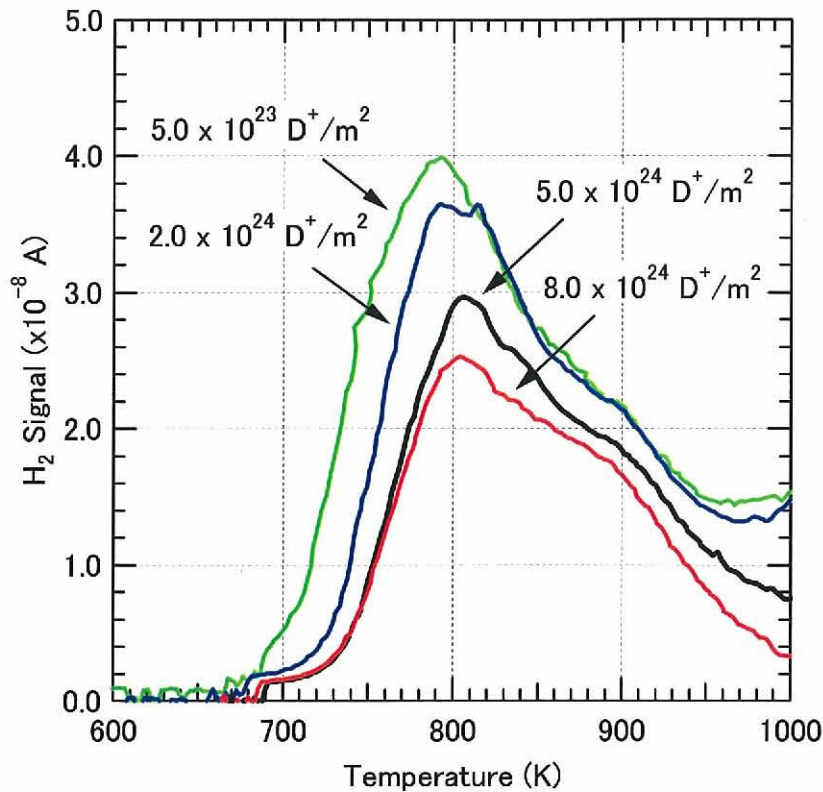


図 8.5 300 keV H<sup>-</sup>の照射後に重水素注入した試料からの軽水素の放出スペクトル

捕獲サイトが形成されている可能性がある。

1.61 ± 0.02 eV および 2.02 ± 0.06 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトから軽水素が脱離するとして、このときの軽水素脱離の時定数を考察する。1.61 ± 0.02 eV のエネルギーをもつ捕獲サイトから軽水素が脱離する場合、このときの脱離の時定数は、試料温度が 473 K とすると、式 (8.8) の逆数を取って 2.3-6.9 h と求められる。同様に、2.02 ± 0.06 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトの場合には、脱離の時定数は式 (8.9) の逆数を取って、 $2.0 \times 10^4 - 3.9 \times 10^5$  h と非常に長いことがわかる。本研究で行った重水素の照射は最大~32 h であるため、この時間オーダーでは 2.02 ± 0.06 eV のエネルギーを持つ捕獲サイトからの軽水素の脱離はほとんど起こらず、したがってこの捕獲サイトへの重水素の蓄積もほとんど起こらないと考えられる。しかしながら、図 8.1 に示したように、TDS の測定結果を考えると 2.02 ± 0.06 eV の捕獲サイトに重水素が蓄積していると考えられる。したがって、2.02 ± 0.06 eV のエネルギーを持つ捕獲サイトに捕獲された軽水素に対して、1.61 ± 0.02 eV から 2.02 ± 0.06 eV の間のエネルギーにおいて熱脱離以外の脱離過程が存在し、この脱離過程で軽水素が脱離した捕獲サイトに重水素が蓄積した可能性がある。また、2.02 ± 0.06 eV の捕獲サイトは軽水素で完全には飽和しておらず、この捕獲サイトへ重水素が蓄積した可能性も考えられる。しかし、捕獲サイトが空いていればすぐに重水素が蓄積するため、このような場

合には重水素を捕獲しにくくするような、何らかの化学的な斥力が働いている可能性がある。

上述のように、 $2.02 \pm 0.06$  eV のエネルギーをもつ捕獲サイトから軽水素が脱離する場合、脱離の時定数は脱離の時定数は、 $2.0 \times 10^4 - 3.9 \times 10^5$  h と長い。したがって、この捕獲サイトに捕獲された軽水素は、重水素照射後においてもその多くが脱離せずに捕獲サイトに残存していると考えられる。したがって、図 6.4 に示したように、重水素密度の変化をフィッティングすることで求めた、深さ $\sim 1.0$   $\mu\text{m}$  付近の重水素飽和密度および捕獲サイトの密度は過小評価である可能性がある。表面付近では軽水素の蓄積が小さいため、重水素密度や捕獲サイトの密度は適切に評価できていると考えられる。

### 8.6 ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積の評価

ITER 第一壁のアーマー材にタングステンを使用し、DT 反応で生じる 14 MeV 中性子により照射損傷が形成された場合に、このタングステンアーマー材に蓄積するトリチウムの量を、TMAP7 を用いて見積もりを行った。

ITER 第一壁の面積は  $700 \text{ m}^2$  [14,15] とし、タングステンアーマー材の厚さは 1 cm と仮定した。第一壁の温度は本研究の実験温度と同じで、473 K とした。第一壁への重水素およびトリチウムの粒子束に関しては、 $200 \text{ m}^2$  の領域にはエネルギーが 100 eV のイオンが  $1.75 \times 10^{20}$  ( $\text{D}^+ + \text{T}^+$ )/ $\text{m}^2\text{s}$  の粒子束で入射するとし、 $500 \text{ m}^2$  の領域には 100 eV のエネルギーを持った荷電交換中性粒子が  $1.75 \times 10^{21}$  ( $\text{D} + \text{T}$ )/ $\text{m}^2\text{s}$  粒子束で入射するとした[16]。14 MeV 中性子によるプラズマ対向材料への損傷量は、10 年間の ITER 運転終了時点 (ショット数: 25000 回、総放電時間:  $10^7$  秒) において、第一壁タングステンへの損傷量は $\sim 1$  dpa になると予想されている[14]。

捕獲サイトの生成率は、SIMA/NRA の測定から求められた $\sim 1.4$  %/dpa を用いた。捕獲サイトのエネルギーは、TDS 測定および TMAP7 のシミュレーションにより求められた $\sim 1.61$  eV および $\sim 2.02$  eV を用いた。この 2 種類の捕獲サイトの存在比は、TDS 測定から求められたピーク 1 ( $\sim 770$  K) およびピーク 3 ( $\sim 920$  K) の重水素放出量の比、すなわち $\sim 7:3$  の割合で存在すると仮定した。また、14 MeV 中性子による照射損傷は、第一壁に一樣に形成されるとし、また、厚さ 1 cm のタングステンアーマー材に対して、深さ方向へも一樣に形成されると仮定した。

エネルギーを持った粒子が材料へ入射したとしても、すべての粒子が材料内へ注入されるわけではなく、一部は材料表面の原子に衝突および反射し、入射方向とは逆の方向へ進む。TMAP7 を用いて注入されたイオンの拡散をシミュレーションするためには、材料への粒子の入射量からあらかじめ反射粒子を取り除き、正味の注入量を知る必要がある。そこで、TRIM コード[17]を用いてこの正味の注入量を求めた。その結果、100 eV の重水素

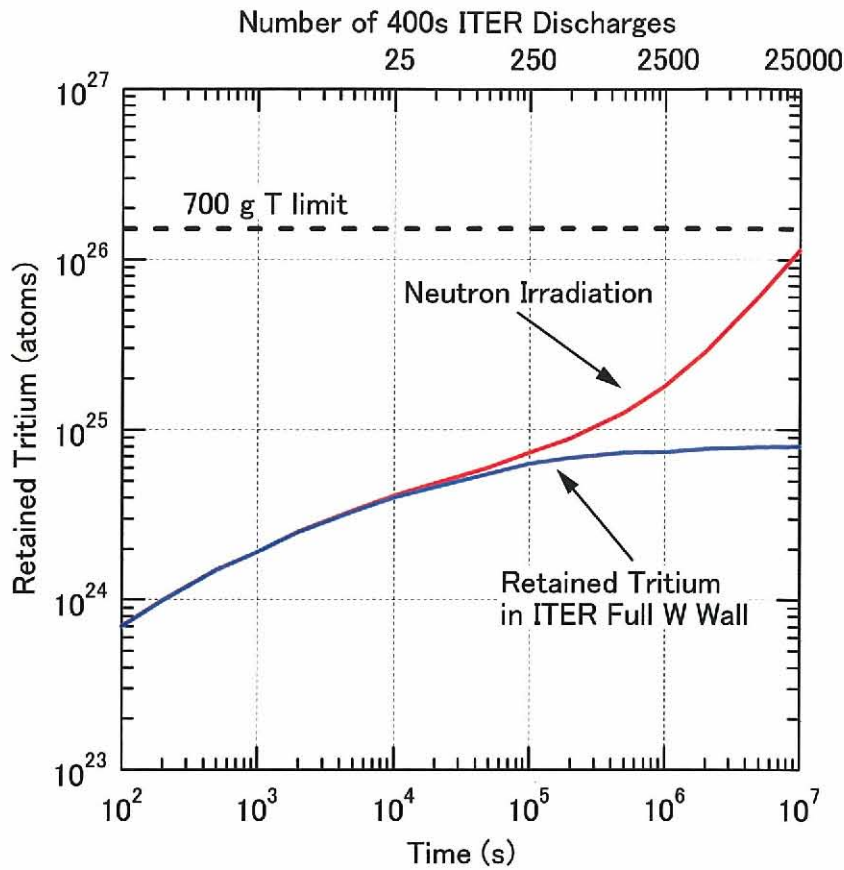


図 8.6 ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積量

粒子に関しては 56.8%が注入され、トリチウム粒子に関しては 52.5%が注入されることがわかった。したがって、正味の注入量は粒子束が低い場所 (200 m<sup>2</sup>) では  $4.97 \times 10^{19}$  D<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>s、 $4.59 \times 10^{19}$  T<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>s となり、粒子束が高い場所 (500 m<sup>2</sup>) では  $4.97 \times 10^{20}$  D/m<sup>2</sup>s、 $4.59 \times 10^{20}$  T/m<sup>2</sup>s となる。

タングステン内部の重水素の拡散係数、およびタングステン表面での重水素の再結合定数と解離定数は、第 3.6 節で述べた値を使用した。トリチウムの拡散係数については、同位体の効果を考慮し、

$$D_0 = 2.4 \times 10^{-7} \exp(-0.39\text{eV}/kT) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (8.11)$$

を用いた。再結合定数と解離定数については、重水素と同様の値を用いた。

以上のことを踏まえて、ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積量の見積もりを行った結果を図 8.6 に示す。図中の青色で示した実線は、Roth らによって見積もられた、プラズマ対向壁すべてをタングステンアーマ材で覆った場合におけるトリチウムの蓄積量の最大値を示す[16]。また、図中の破線は、ITER 真空容器内におけるトリチウムの最大許容量 (700 g) を示す。TMAP7 では捕獲サイトの時間変化を取り扱うことが不可能であった。そこで、1 ショット (400 秒放電) あたりに形成される照射損傷 ( $\sim 5.6 \times 10^{-5}$  %/shot) をあら

かじめタングステンに均一に形成しておき、このタングステンへ重水素およびトリチウムが同時に入射するという条件で、1 ショットごとにシミュレーションを行った。その結果を図 8.6 に赤色の実線で示す。放電時間が  $10^5$  秒 (250 ショット) 以下の場合には、14 MeV 中性子照射により照射損傷が形成されたとしても、これによるトリチウムの大きな蓄積増加は見られない。しかし、 $10^5$  秒 (250 ショット) を超えたあたりから 14 MeV 中性子の照射損傷による蓄積量の増加が顕著に表れ始めた。ITER 運転終了時点では、14 MeV 中性子による照射損傷がない場合にはトリチウムの蓄積量は  $\sim 8.0 \times 10^{24}$  T であるのに対して、照射損傷が形成されることでトリチウムの蓄積量が一桁以上増加し、 $\sim 1.2 \times 10^{26}$  T (600 g) となる可能性があることがわかった。これは真空容器内でのトリチウムの許容量に近い値である。

## 8.7 まとめ

本章では、300 keV 水素負イオンビームにより照射損傷を形成した試料の重水素放出スペクトルのシミュレーションを行い、捕獲サイトのエネルギーおよび捕獲サイトの種類を考察した結果を述べた。そして、捕獲サイトからの軽水素脱離の時間変化および重水素照射後に行なった軽水素の TDS 測定から、重水素の捕獲過程を議論した。最後に、実験結果およびシミュレーション結果を用いて、ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積量の見積もりを行った。

TMAP7 を用いて照射損傷を形成した試料からの重水素放出スペクトルをシミュレーションした結果、ピーク 1 ( $\sim 770$  K) に起因する捕獲サイトの捕獲エネルギーは  $1.61 \pm 0.02$  eV であり、ピーク 3 ( $\sim 920$  K) に起因する捕獲サイトの捕獲エネルギーは  $2.02 \pm 0.06$  eV であることを示した。これらのエネルギーを持つ捕獲サイトはそれぞれ、複数の原子空孔が集まったクラスターおよびボイドではないかと考えられる。また、1173 K でアニールすることにより、 $2.02 \pm 0.06$  eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトが消滅し、 $1.71 \pm 0.02$  eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトのみが残存していることを示した。

軽水素脱離の時間変化および重水素照射後に行なった軽水素の TDS 測定から、300 keV H 照射後には  $1.61 \pm 0.02$  eV および  $2.02 \pm 0.06$  eV のエネルギーを持つ捕獲サイトが形成されている可能性があることがわかった。 $2.02 \pm 0.06$  eV のエネルギーを持つ捕獲サイトからの軽水素脱離の時定数は  $10^4$ - $10^5$  h のオーダーであり、重水素の注入時間 (最大  $\sim 32$  h) と比較すると非常に長い。しかしながら、このような捕獲サイトにも重水素が蓄積していることから、軽水素に対して熱脱離以外の脱離過程がある可能性、またはこの捕獲サイトが軽水素で完全には飽和していない可能性がある。

実験結果とシミュレーション結果を用いて、14 MeV 中性子により照射損傷が形成された場合における、ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積量の見積もりを行った。そ



の結果、ITER 運転終了時点では中性子照射損傷によりトリチウムの蓄積量が一桁以上増加し、 $\sim 1.2 \times 10^{26}$  T (600 g) となる可能性を示した。

#### 参考文献

- [1] G.R. Longhurst, TMAP7: "Tritium Migration Analysis Program", User Manual, Idaho National Laboratory, INEEL/EXT-04-02352, (2006).
- [2] A. Van Veen, H. A. Filius, J. De Vries, K. R. Bijkerk, G. J. Rozing, and D. Segers, "Hydrogen exchange with voids in tungsten observed with TDS and PA", *J. Nucl. Mater.* **155-157** (1988) 1113.
- [3] H. Eleveld and A. van Veen, "Deuterium interaction with impurities in tungsten studied with TDS", *J. Nucl. Mater.* **191-194** (1992) 433.
- [4] P.W. Tamm and L.D. Schmidt, "Binding States of Hydrogen on Tungsten", *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 4775.
- [5] I. Toyoshima and G.A. Somorjai, "Heats of chemisorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> on polycrystalline and single crystal transition metal surfaces", *Catal. Rev. Sci. Eng.* **19** (1979) 105.
- [6] T.-U. Nahm and R. Gomer, "The adsorption of hydrogen on W(110) and Fe covered W(110) surfaces", *Surface Sci.* **375** (1997) 281.
- [7] R. Frauenfelder, "Solution and diffusion of hydrogen in tungsten" *J. Vac. Sci. Technol.* **6** (1969) 388.
- [8] M. Poon, R.G. Macaulay-Newcombe, J.W. Davis, and A.A. Haasz, "Effects of background gas impurities during D<sup>+</sup> irradiation on D trapping in single crystal tungsten", *J. Nucl. Mater.* **337-339** (2005) 629.
- [9] M. Poon, A.A. Haasz, and J.W. Davis, "Modelling deuterium release during thermal desorption of D<sup>+</sup>-irradiated tungsten", *J. Nucl. Mater.* **374** (2008) 390.
- [10] I.I. Arkhipov, S.L. Kanashenko, V.M. Sharapov, R.Kh. Zalavutdinov, and A.E. Gorodetsky, "Deuterium trapping in ion-damaged tungsten single crystal", *J. Nucl. Mater.* **363-365**, (2007) 1168.
- [11] O.V. Ogorodnikova, J. Roth, and M. Mayer, "Ion-driven deuterium retention in tungsten", *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 034902.
- [12] V.Kh. Alimov, K. Ertl, and J. Roth, "Deuterium retention and lattice damage in tungsten irradiated with D ions", *J. Nucl. Mater.* **282** (2000) 125.
- [13] V Kh Alimov, K Ertl, J Roth, and K Schmid, "Deuterium retention and lattice damage in tungsten irradiated with D ions", *Physica Scripta* **T94** (2001) 34.

- 
- [14] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte, G. F. Counsell, R. P. Doerner, K. Schmid, O. V. Ogorodnikova, and R. A. Causey, "Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures", *Plasma Phys. Control. Fusion* **50** (2008) 103001.
- [15] G. Federici, C.H. Skinner, J.N. Brooks, J.P. Coad, C. Grisolia, A.A. Haasz, A. Hassanein, V. Philipps, C.S. Pitcher, J. Roth, W.R. Wampler, D.G. Whyte, "Plasma-material interactions in current tokamaks and their implication for next step fusion reactors", *Nucl. Fusion* **41** (2001) 1967.
- [16] J. Roth, J. Davis, R. Doerner, A. Haasz, A. Kallenbach, A. Kirschner, R. Kolasinski, B. Lipschultz, A. Loarte, O. Ogorodnikova, V. Philipps, K. Schmid, W. Wampler, G. Wright, D. Whyte, "A new look at the specification of ITER plasma wall interaction and tritium retention", 22nd IAEA Fusion Energy Conference (2008).
- [17] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon, New York, (1985).

## 第9章 結論

本研究では、高エネルギー水素負イオンビームを用いてタングステンに照射損傷を形成し、この照射損傷がタングステン中の水素同位体挙動におよぼす影響、およびタングステン表面でのプリスタ形成におよぼす影響を詳細に調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 高エネルギー水素イオンの照射により形成されたタングステン中の捕獲サイトの特性  
300 keV 水素負イオンビームを用いて照射損傷を形成したタングステン試料へ重水素イオンを注入し、このタングステン試料へ蓄積した重水素密度の測定することにより、捕獲サイトの密度を実験的に求めた。その結果、 $\sim 1$  dpa の照射損傷を形成した領域 (深さ $\sim 0.1 \mu\text{m}$  付近) では、重水素密度は $\sim 0.9 \times 10^{27} \text{ D/m}^3$  となることが明らかとなった。この重水素密度から、捕獲サイトの密度はタングステンの原子数に対して $\sim 1.4\%$  であることがわかった。また、 $\sim 4.8$  dpa の照射損傷を形成した領域 (深さ $\sim 1 \mu\text{m}$  付近) では、重水素密度は $1.3 \times 10^{27} \text{ D/m}^3$  となり、捕獲サイトの密度は $\sim 2.1\%$  となることがわかった。捕獲サイトの生成率については、 $\sim 1$  dpa の照射損傷を形成した場合には $\sim 1.4\%/\text{dpa}$  であり、 $\sim 4.8$  dpa の照射損傷を形成した場合には $\sim 0.4\%/\text{dpa}$  であった。このことから、 $\sim 1$  dpa 以上の照射損傷を形成しても、捕獲サイトの密度は増加するが、捕獲サイトの生成率は dpa に比例せず、飽和傾向にあることがわかった。しかし、 $\sim 4.8$  dpa の照射損傷を形成した領域では、照射損傷の形成のために照射した軽水素が捕獲サイトに蓄積しているため、この領域での重水素と捕獲サイトの密度、および捕獲サイトの生成率は過小評価である可能性がある。

重水素の放出スペクトルを測定し、この放出スペクトルをシミュレーションすることにより、重水素の放出特性および捕獲サイトのエネルギーと捕獲サイトの種類を調べた。その結果、重水素の放出スペクトルから、300 keV 水素負イオンビームで照射損傷を形成することにより、 $\sim 770$  K 付近の放出ピークが増加し、 $\sim 920$  K 付近に新たな放出ピークが現れることが明らかとなった。 $\sim 770$  K 付近の放出ピークをシミュレーションすることで、 $1.61 \pm 0.02$  eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトが形成されている可能性を示した。この捕獲サイトは複数の原子空孔が集まったクラスターである可能性がある。同様に、 $\sim 920$  K 付近の放出ピークをシミュレーションすることで、 $2.02 \pm 0.06$  eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトが形成されている可能性を示した。この捕獲サイトはボイドではないかと考えられる。

捕獲サイトに捕獲された軽水素脱離の時間変化から、重水素の捕獲過程を考察した。

1.61 ± 0.02 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトからの軽水素脱離の時定数は 2-7 h 程度である。一方、2.02 ± 0.06 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトからの軽水素脱離の時定数は 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> h のオーダーと非常に長い。そのため、重水素の照射時間 (~32 h) のオーダーでは、2.02 ± 0.06 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトからの軽水素の脱離はほとんど起こらず、この捕獲サイトへの重水素の蓄積もほとんど起こっていないと考えられる。しかし、重水素の放出特性を調べた結果、2.02 ± 0.06 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトに重水素が蓄積していると考えられる。したがって、熱脱離以外の軽水素の脱離過程が存在する可能性、またはこの捕獲サイトが軽水素で完全には飽和していない可能性がある。

## 2. 照射損傷の熱処理特性

300 keV 水素負イオンビームにより照射損傷を形成したタングステン試料を 673 K および 1173 K で熱処理した後、重水素イオンを注入し、タングステン内部の重水素密度および度捕獲サイトの減少量を調べた。その結果、673 K で熱処理を行うことにより、捕獲サイトの密度は 45-70 %減少することを示した。また、1173 K で熱処理を行うことで、捕獲サイトの密度は 70-90 %減少することを示した。しかしながら、1173 K の熱処理においても、捕獲サイトは完全に消滅しないことが明らかとなった。

熱処理した試料の重水素放出スペクトルを測定し、この放出スペクトルをシミュレーションすることにより、捕獲サイトの熱処理特性を調べた。その結果、1173 K で熱処理することで、2.02 ± 0.06 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトが消滅した可能性を示した。しかし、1173 K で熱処理しても 1.71 ± 0.02 eV の捕獲エネルギーを持つ捕獲サイトが残存する可能性がある。

## 3. ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積量

実験から求めた捕獲サイトの生成率 (~1.4 %/dpa)、および重水素放出のシミュレーションから求めた捕獲サイトのエネルギー (~1.61 eV, ~2.02 eV)、そしてそれぞれの捕獲サイトの存在割合 (~7:~3) をもとに、ITER 第一壁タングステンへのトリチウム蓄積量の見積もりを行った。その結果、ITER 運転終了時点で、14 MeV 中性子照射損傷によりトリチウムの蓄積量が一桁以上増加する可能性を示した。

## 4. タングステン表面のプリスタ形成におよぼす影響

300 keV および 700 keV 水素負イオンビームで照射損傷を形成した試料へ水素・炭素混合イオンビームを照射し、照射照射がプリスタ形成へおよぼす影響を調べた。その結果、照射損傷を形成することでプリスタの形成が抑制されることが明らかとなっ

---

た。これは、注入された水素同位体が照射損傷近傍に存在する結晶粒界に蓄積しにくくなったためである。

本研究の結果から、ITER第一壁などプラズマ対向壁の温度が473 Kと低温である領域でタングステン材料を使用した場合、14 MeV中性子照射損傷により、タングステン表面でのブリスタの形成が抑制される一方で、内部でのトリチウム蓄積が大きく増加することが明らかとなった。ITER第一壁の温度は473-573 Kと低温となることが予想されている。DT放電による14 MeV中性子で形成される捕獲サイトのエネルギーについて、 $1.61 \pm 0.02$  eVが支配的であるとすると、第一壁の温度が473 Kの場合にはトリチウムの脱離の時定数は2.3-6.9 hとなる。一方、ITER第一壁の温度を予想温度の上限である573 Kに上昇させることによって、トリチウムの脱離の時定数は10-30 sと短くなる。これはITERの放電時間 (~400 s) と比較すると十分短い時間である。したがって、トリチウムが捕獲サイトに蓄積したとしても、捕獲されたトリチウムは放電中に脱離し、第一壁に蓄積しない可能性がある。したがって、ITER第一壁のアーマー材にタングステンを使用する場合には、プラズマ対向材料の温度をできる限り高くする必要がありと考えられる。

本研究は14 MeV中性子照射損傷の影響を数百 keVの水素負イオンビームを用いて行ったため、実際の中性子照射損傷と比較して、捕獲サイトの生成率や捕獲エネルギーなどの性質が異なる可能性がある。したがって、今後はさまざまなイオン種やエネルギーで照射損傷を形成し、これらの結果を総合的に評価する必要がある。

## 謝辞

本研究は大阪大学工学研究科電気電子情報工学専攻先進電磁エネルギー工学講座にて行われたものです。本研究の遂行にあたり、恵まれた環境において研究活動を行う機会を与えてくださり、また懇切なるご指導及び御助言を頂きました本学工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進電磁エネルギー工学講座 上田 良夫教授に深く感謝の意を表すと共に心より厚く御礼申し上げます。

本学工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進電磁エネルギー工学講座 西川 雅弘名誉教授には、研究活動全般に渡り適切なる御助言、御助力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

研究活動において適切なる御助言を賜りました本学工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進電磁エネルギー工学講座 大塚 祐介助教に深く感謝いたします。

本論文作成にあたって、細部にわたるご検討を頂き、有益かつ貴重なご意見をいただきました本学工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進電磁エネルギー工学講座 飯田 敏行教授、田中 和夫教授に深く感謝いたします。

本学大学院在学中において御指導頂いた本学工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進電磁エネルギー工学講座 兒玉 了祐教授、ならびに本学レーザーエネルギー学研究センター 三間 罔興教授、實野 孝久教授に深く感謝いたします。

谷口 正樹博士、井上 多加志博士、坂本 慶司博士をはじめとする日本原子力研究開発機構 那珂核融合研究所 加熱工学研究グループの皆様には、MeV級イオン源試験装置を用いたタングステンへの照射損傷形成実験に御協力を賜りました。ここに深く感謝いたします。

佐藤 正泰博士、新井 貴氏、柳生 純一氏、三代 康彦氏、信太 祐二博士 (現: 北海道大学大学院)をはじめとする日本原子力研究開発機構 那珂核融合研究所 日本体機器開発グループの皆様には、二次イオン質量分析器の使用を快く許可していただきました。心より感謝いたします。

九州大学応用力学研究所 吉田 直亮教授には昇温脱離測定装置の使用を快く許可していただきました。深く感謝いたします。

京都大学大学院工学研究科 原子核工学専攻 高木 郁二准教授には核反応法による測定を快く許可していただきました。心より感謝いたします。

本学工学研究科 マテリアル生産科学専攻 佐野 智一助教には、収束イオンビーム装置を用いたタングステンの断面観察に御協力を賜りました。深く感謝いたします。

Idaho National Laboratory Glen R. Longhurst博士には、TMAP7シミュレーションコードを提供していただきました。また、University of Toront Anthony A. Haasz教授およびMichael

Poon博士、そしてSandia National Laboratories Robert Kolasinski博士には、TMAP7によるシミュレーション方法についての助言をいただきました。心より感謝いたします。

本学工学研究科 電子情報エネルギー工学専攻 超高温工学講座大学院生 崎園 大介氏 (現: ローム株式会社)、沢村 功氏 (現: 株式会社島津製作所)、本学工学研究科 電気電子工学専攻 先進電磁エネルギー工学講座 曾我 之泰博士 (現: 金沢大学大学院)および大学院生 吉田 淳也氏 (現: 株式会社デンソー)、蓑田 強平氏 (現: 三菱電機株式会社)、柏木 紘典氏(現: 三菱電機株式会社)、山脇 章史氏、谷本 健氏、田中 裕崇氏、西村 淳氏とは、同じグループとして日頃から協力しあい、様々なご助力を頂きましたことを御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学府 先端エネルギー理工学専攻大学院生 吉田 雅史氏には二次イオン質量分析の使用にご協力頂き、河村 崇司氏には昇温脱離測定装置の使用にご協力いただきました。京都大学大学院工学研究科 原子核工学専攻大学院生 上山 裕氏、今出 亮一氏には核反応法の測定にご協力いただきました。深く御礼申し上げます。

最後に、本学大学院博士課程への進学を理解してくださいました父 福本 正、母 福本 美鶴および弟 福本 正治に深く感謝します。また、親戚や友人の支えと励ましにも心より感謝いたします。

## 研究業績

### 論文発表実績

1. Y. Ueda, M. Fukumoto, I. Sawamura, D. Sakizono, T. Shimada, and M. Nishikawa, “Carbon impurity behavior on plasma facing surface of tungsten”, *Fusion Eng. Des.* **81** (2006) 233-239.
2. Y. Ueda, M. Fukumoto, M. Nishikawa, T. Tanabe, N. Miya, T. Arai, K. Masaki, Y. Ishimoto, K. Tsuzuki, and N. Asakura, “Surface studies of tungsten erosion and deposition in JT-60U”, *J. Nucl. Mater.* **363-365** (2007) 66-71.
3. Y. Ueda, M. Fukumoto, D. Sakizono, I. Sawamura, and M. Nishikawa, “Comparison of erosion processes of RAF and pure Fe by hydrogen and carbon mixed ion beam irradiation”, *J. Nucl. Mater.* **367-370** (2007) 386-391.
4. M. Fukumoto, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, M. Taniguchi, M. Kashiwagi, T. Inoue, and K. Sakamoto, “Blister formation on tungsten damaged by high energy particle irradiation”, *J. Nucl. Mater.* **375** (2008) 224-228.
5. M. Fukumoto, H. Kashiwagi, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, Y. Nobuta, J. Yagyu, T. Arai, M. Taniguchi, T. Inoue, and K. Sakamoto, “Hydrogen behavior in damaged tungsten by high-energy ion irradiation”, Accepted for *J. Nucl. Mater.* (2008).
6. Y. Ueda, M. Fukumoto, J. Yoshida, Y. Ohtsuka, R. Akiyoshi, H. Iwakiri, N. Yoshida, “Simultaneous irradiation effects of hydrogen and helium ions on tungsten”, Accepted for *J. Nucl. Mater.* (2008).
7. M. Fukumoto, H. Kashiwagi, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, M. Taniguchi, T. Inoue, K. Sakamoto, J. Yagyu, T. Arai, I. Takagi, and T. Kawamura, “Deuterium trapping in tungsten damaged by high-energy hydrogen ion irradiation”, Accepted for *J. Nucl. Mater.* (2008).
8. Y. Ueda, M. Fukumoto, A. Yamawaki, Y. Ohtsuka, S. Brezinsek, A. Kreter, V. Philipps, A. Pospieszczyk, G. Sergienko, T. Hirai, T. Tanabe, K. Sugiyama, K. Ohya and the TEXTOR team, “Effects of tungsten surface conditions on carbon deposition”, Accepted for *J. Nucl. Mater.* (2008).



学会発表実績

国際会議発表

1. M. Fukumoto, Y. Ueda, M. Nishikawa, M. Taniguchi, M. Kashiwagi, T. Inoue, and K. Sakamoto, “Effect of irradiation damage on blister formation by high energy ion beam bombardment”, 24<sup>th</sup> Symposium on Fusion Technology, Warsaw, Poland, September 2006.
2. M. Fukumoto, H. Kashiwagi, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, M. Taniguchi, T. Inoue, and K. Sakamoto, “Effects of high energy ion damage on tungsten blistering”, 2007 Japan-US Workshop on Heated Removal and Plasma Materials Interactions for Fusion, and Fusion High Power Density Components and System, The Sarusawa-so Inn, Nara, Japan, July, 2007.
3. M. Fukumoto, H. Kashiwagi, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, Y. Nobuta, J. Yagyū, T. Arai, M. Taniguchi, T. Inoue, and K. Sakamoto “Hydrogen behavior in damaged tungsten by high-energy ion irradiation”, 13<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials, Nice, France, December, 2007.
4. M. Fukumoto, H. Kashiwagi, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, M. Taniguchi, T. Inoue, K. Sakamoto, J. Yagyū, T. Arai, I. Takagi, T. Kawamura, and N. Yoshida, “Deuterium trapping in tungsten damaged by high-energy hydrogen ion irradiation”, 18<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Toledo, May, Spain, 2008.
5. M. Fukumoto, H. Kashiwagi, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, M. Taniguchi, T. Inoue, K. Sakamoto, J. Yagyū, T. Arai, I. Takagi, T. Kawamura, and N. Yoshida, “Simulation experiments on neutron damage of tungsten”, 9<sup>th</sup> International Workshop on Hydrogen Isotopes in Fusion Reactor Materials, Salamanca, Spain, June, 2008.

国内学会発表(本人登壇分のみ)

1. 福本正勝, 上田良夫, 西川雅弘, 谷口正樹, 柏木美恵子, 井上多加志, 坂本慶司, “高エネルギー水素イオンビームを予照射したタングステンに対する低エネルギー水素・炭素混合イオンビームの照射効果”, 日本原子力学会 2005 年秋の大会, 八戸工業大学, 2005 年 9 月.
2. 福本正勝, 上田良夫, 西川雅弘, 谷口正樹, 柏木美恵子, 井上多加志, 坂本慶司, “高エネルギービームによる照射損傷がタングステンのプリスタ形成に及ぼす影響”, 第 6

---

回核融合エネルギー連合講演会, 富山国際会議場, 2006年6月.

3. 福本正勝, 吉田淳也, 養田強平, 上田良夫, 谷口正樹, 柏木美恵子, 井上多加志, 坂本慶司, “イオンによる照射損傷がタングステン中の水素挙動に与える影響”, 日本原子力学会 2006年秋の大会, 北海道大学, 2006年9月.
4. 福本正勝, 大塚裕介, 上田良夫, 田辺哲朗, 逆井章, 正木圭, 新井貴, 柳生純一, 信太祐二, 久保博孝, 仲野友英, 朝倉伸幸, “JT-60U タングステン被覆ダイバータタイル導入に伴うタングステン再堆積分布の測定”, 日本原子力学会 2007年春の大会, 名古屋大学, 2007年3月.
5. 福本正勝, 柏木紘, 大塚裕介, 上田良夫, 谷口正樹, 梅田尚孝, 柏木美恵子, 井上多加志, 坂本慶司, “イオンによる照射損傷がタングステン中の水素挙動に与える影響(2)”, 日本原子力学会 2007年秋の大会, 北九州国際会議場, 2007年9月.
6. 福本正勝, 柏木紘典, 山脇章史, 大塚裕介, 上田良夫, 谷口正樹, 井上多加志, 坂本慶司, “照射損傷を形成したタングステンにおける水素の挙動”, プラズマ・核融合学会 第24回年会, イーグレひめじ, 2007年11月.
7. 福本正勝, 柏木紘典, 大塚裕介, 上田良夫, 柳生純一, 新井貴, 谷口正樹, 井上多加志, 坂本慶司, “高エネルギーイオンによる照射損傷がタングステン中の水素拡散に及ぼす影響”, 日本原子力学会 2008年春の大会, 大阪大学, 2008年3月.
8. 福本正勝, 山脇章史, 大塚裕介, 上田良夫, 谷口正樹, 井上多加志, 坂本慶司, 柳生純一, 新井貴, 高木郁二, 河村崇史, “照射損傷がタングステンの水素同位体蓄積に及ぼす影響”, 第7回核融合エネルギー連合講演会, 青森市民ホール, 2008年6月.
9. 福本正勝, 山脇章史, 曾我之泰, 大塚裕介, 上田良夫, 谷口正樹, 井上多加志, 坂本慶司, 柳生純一, 新井貴, 高木郁二, 河村崇史, “照射損傷を形成したタングステンの重水素蓄積”, 日本原子力学会 2008年秋の大会, 高知工科大学, 2008年9月.
10. 福本正勝, 山脇章史, 大塚裕介, 上田良夫, 谷口正樹, 井上多加志, 坂本慶司, 柳生純一, 新井貴, 高木郁二, 河村崇史, “照射損傷を形成したタングステンの重水素蓄積”, プラズマ・核融合学会 第25回年会, 栃木県総合文化センター, 2007年11月.

表彰受賞

1. 日本原子力学会 第5回核融合工学部会賞奨励賞, “高エネルギー水素イオンで損傷を与えたタングステン中の水素同位体挙動”, 2008年9月.

